



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0501339-9 A**



(22) Data de Depósito: 14/04/2005
(43) Data de Publicação: **05/12/2006**
(RPI 1874)

(51) Int. Cl⁷ .:
C08F 210/02
C08F 210/06
C08F 4/64

**(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
MACROMONÔMEROS E POLÍMEROS CONTENDO
LONGAS RAMIFICAÇÕES DE CADEIA**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio de Janeiro
(BR/RJ)

(72) Inventor(es): Maria de Fátima Vieira Marques, Fernanda
Constantino Rocha

(74) Procurador: Bernardo Atem Francischetti

(57) Resumo: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MACROMONÔMEROS E POLÍMEROS CONTENDO LONGAS RAMIFICAÇÕES DE CADEIA". Através dessa Invenção foram desenvolvidos polietilenos com diferentes densidades e polipropilenos isotáticos metalocênicos com propriedades mecânicas especiais, tais como alta resistência a tração, alta transparência, baixo teor de extraíveis, e com boas propriedades de processamento. A introdução de grandes quantidades de LCB na cadeia do polietileno resultou num polímero com características do LDPE, sendo obtido com o sistema catalítico metalocênico. Paralelamente, a introdução de macromonômero no sistema de polimerização de propileno com catalisador isoespecífico produziu PP com teores crescentes de isotaticidade e de temperatura de fusão com o aumento do conteúdo de macromonômero no meio reacional.

Relatório Descritivo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MACROMONÔMEROS E POLÍMEROS CONTENDO LONGAS RAMIFICAÇÕES DE CADEIA

5

Campo da Invenção

A presente invenção se destina à produção de macromônômeros que favorecem a formação de ramificações de cadeia longa, assim como a polímeros, em especial polímeros de polietileno e/ou polipropileno contendo tais ramificações advindas dos macromônômeros.

10

Antecedentes da Invenção

1 – Catalisadores metalocênicos

Devido ao avanço tecnológico nesta área, houve o surgimento de uma nova geração de catalisadores Ziegler-Natta, que são denominados sistemas metaloceno/metilaluminoxano (MAO). Com a alta eficiência destes sistemas e, principalmente devido a sua versatilidade, é possível produzir polímeros com propriedades antes não obtidas [Kaminsk, W. Polymerization Catalyst. **Catalysis Today**, v. 62, p. 23-34, 2000].

15

Os catalisadores metalocênicos são solúveis em hidrocarbonetos, apresentando somente um único tipo de sítio ativo e as estruturas químicas dos complexos catalíticos podem ser facilmente controladas. Essa característica permite prever exatamente as propriedades das poliolefinas resultantes. Sabendo a estrutura do catalisador usado durante as reações é possível controlar as características dos polímeros como o peso molecular, a polidispersão, a taticidade etc, selecionando cuidadosamente as condições apropriadas no reator. Além disso, a atividade dos catalisadores metalocenos é geralmente de 10 -100 vezes maior do que a dos sistemas clássicos Ziegler-Natta.

20

25

Os complexos metalocênicos quando combinados com um alquilalumínio convencional usado como co-catalisador nos sistemas Ziegler-

30

Natta, são capazes de polimerizar etileno, mas sua atividade catalítica é muito baixa. Somente com a descoberta e aplicação do metilaluminoxano (MAO), em Hamburgo na Alemanha em 1977, foi possível aumentar a atividade surpreendentemente de um fator de 10.000. O metilaluminoxano contém

5 átomos de alumínio e oxigênio arranjados alternadamente e suas valências livres são ligadas a um substituinte metil. Sua estrutura básica é $[Al_4O_3Me_6]$, que contém 4 átomos de alumínio, 3 átomos de oxigênio e 6 grupos metil. Seu peso molecular varia de 1.200 a 1.600, sendo solúvel em hidrocarbonetos aromáticos.

10 Os metallocenos, especialmente os zirconocenos quando tratados com MAO são capazes de polimerizar em torno de 100 toneladas de polietileno por grama de zircônio em 1 hora [Kaminsk, W. Polymerization Catalyst. **Catalysis Today**, v. 62, p. 23-34, 2000].

15 Poliolefinas com diferentes características e microestruturas podem ser produzidas variando apenas o ligante nos catalisadores metallocenos.

Um fator importante e que diferencia os catalisadores metalocênicos dos Ziegler-Natta convencionais é o fato desses catalisadores produzirem polímeros com polidispersão muito estreita ($M_w/M_n=2$), enquanto os catalisadores Z-N apresentam uma larga distribuição de peso molecular

20 ($M_w/M_n = 5 - 10$). Isto implica dizer que, nos sistemas metalocênicos as cadeias poliméricas são formadas por sítios catalíticos idênticos, uma vez que todos os sítios possuem a mesma razão entre as constantes de velocidade de propagação e de transferência de cadeia (K_p/K_{tr}) [Kaminsk, W. Polymerization Catalyst. **Catalysis Today**, v. 62, p. 23-34, 2000].

25 A característica do sítio ativo único dos sistemas metalocênicos confere aos polímeros produzidos uma grande regularidade, não só em termos de distribuição de peso molecular como também na microestrutura das cadeias, e no tamanho das ramificações; no caso das copolimerizações, uma estreita distribuição de composições entre as cadeias poliméricas é formada, ao

contrário dos polímeros Z-N tradicionais, onde as cadeias de menores PM contêm maiores concentrações de comonômero e vice-versa.

2 – Mecanismo de polimerização

- 5 Entender o mecanismo e a cinética que envolvem os processos de polimerização permite prever a característica do polímero formado. As velocidades das reações de propagação e terminação determinam o peso molecular, a distribuição de peso molecular e, nas reações de copolimerização, influenciam na distribuição do comonômero na cadeia polimérica [Kokko, E.
- 10 **Metallocene-catalyzed Etheno Polymerization: Long Chain Branched Polyethelene**. 2002. Dissertation (Doctor of Science in Techonology) – Department of Chemical Technology at, Helsinki University of Technology, Finland, 2002]. Os processos de iniciação e desativação catalítica têm influência na cinética da reação, além disso, o co-catalisador pode ter um efeito
- 15 importante no mecanismo. As reações de transferência de cadeia por outro lado, influenciam no peso molecular do polímero.

- Os catalisadores metalocênicos podem sofrer processos de desativação [Chien, J.C.W., He, D. Olefin copolymerization with metallocene catalysts. III. Supported metallocene/methylaluminoxane catalysts for olefin
- 20 copolymerization. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry** v. 29, p. 1603-1607, 1991] durante a polimerização. A causa para esta desativação é bem variada, como o envenenamento dos centros ativos por reações com impurezas presentes ou através de reações secundárias de desativação bimolecular do complexo metalocênico [Kaminsky, W. How to
- 25 reduce the ratio MAO/metallocene. **Macromol Symp.**, v. 97, p. 78-79, 1995].

2.1 - Iniciação

A formação do centro ativo tem início quando o MAO ativa o complexo metalocênico para formar o sistema catalítico. O composto metaloceno (Ex. Cp_2ZrCl_2) é alquilado pelo MAO [$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$] que em excesso, abstrai um íon

CH_3^- formando espécies iônicas do tipo $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+$ cujo contra-íon pode ser genericamente representado por $[\text{CH}_3-\text{MAO}]^-$.

2.2 - Propagação

O passo seguinte do mecanismo de polimerização é a coordenação da olefina no orbital vazio do átomo do metal de transição. O contra-íon MAO deve estar o mais afastado possível da espécie catiônica para facilitar a coordenação do monômero e aumentar a velocidade de polimerização. A inserção do monômero ocorre entre a ligação do metal de transição-carbono da espécie deficiente em elétrons $[\text{Cp}_2\text{Zr}-(\text{CH}_3)]^+$, que é o intermediário da reação de polimerização. A nova inserção de monômero ocorrerá então no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago.

2.3 - Reações de transferência de cadeia

O tamanho de uma cadeia polimérica é determinado pelas reações de transferência de cadeia. Alguns mecanismos foram propostos para explicar essas reações que são possíveis de ocorrer quando se empregam catalisadores homogêneos do tipo metalloceno/MAO.

2.3.1 - Eliminação do hidrogênio- β

Este tipo de reação de transferência de cadeia pode ser dividido basicamente em dois tipos, dependendo das condições reacionais e do catalisador [Ymanishi, Y., Naga, N. Recent Development in olefin Polymerization With Transition Metal Catalysts. **Prog Polym Sci**, v. 26, p. 1147-1198, 2001].

2.3.1.1 - Transferência do hidrogênio- β para o metal

É um mecanismo de transferência de cadeia unimolecular. Ocorre quando o metal abstrai um átomo de hidrogênio do C- β da cadeia polimérica em crescimento, formando uma ligação do tipo M – H (onde M – metal de transição) e resulta num polímero com insaturação terminal do tipo vinil para o caso de polimerização com etileno ou do tipo vinilideno na polimerização do propileno.

A terminação da cadeia ocorrerá por transferência de hidrogênio do carbono β para o metal de transição. Desta forma, o sítio ativo pode reiniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação M – H.

5 2.3.1.2 - Transferência do hidrogênio- β para o monômero

É um mecanismo bimolecular. Este tipo de transferência de cadeia se dá quando a eliminação do H- β e a inserção do monômero olefínico no centro ativo ocorrem simultaneamente sem a formação da ligação M – H, seguidas de uma inserção primária e resultando também numa terminação vinil para o PE e vinilideno para o PP.

Este mecanismo pode ser identificado como uma reação predominante de transferência de cadeia nas polimerizações do propileno em sistemas catalíticos heterogêneos [Cavallo, L., Guerra, G., Corradini, P. Mechanisms of propagation and termination reactions in classical heterogeneous Ziegler-Natta catalytic systems: a nonlocal density functional study. **J Am Chem Soc.** v. 120, p. 2428, 1998].

2.3.2 - Transferência do β -CH₃

Esta é uma recente descoberta no mecanismo de transferência de cadeia na polimerização do propileno [Watson, P. L., Roe, D. C. β -Alkyl transfer in a lanthanide model for chain termination. **J Am Chem Soc.**, v. 104, p. 6471, 1982]. O metal abstrai um grupo CH₃ em vez de abstrair um átomo de H no carbono- β da cadeia em crescimento, formando uma ligação do tipo M - CH₃, levando a formação do grupo terminal vinil.

2.3.3 - Transferência de cadeia para o Al (co-catalisador)

A presença de terminais de cadeia contendo átomos de alumínio sugere a ocorrência de transferência de cadeia para o co-catalisador, indicando que nos casos anteriores o MAO atua como contra-íon da espécie propagante. Esse tipo de transferência de cadeia ocorre em pequena extensão e produz espécies saturadas. Tais reações ocorrem comumente em sistemas catalíticos heterogêneos, embora também possa ocorrer com metallocenos homogêneos

onde a razão molar Al/Zr é alta, nas condições em que o catalisador exibe baixa produtividade [Naga, N., Mizunuma, K. Chain Transfer reaction by trialkylaluminium (ALR_3) in the stereospecific polymerization of propylene with metallocene – $\text{AlR}_3/\text{PH}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. **Polymer**, v. 21, p. 5059, 1998; Resconi, L.,

- 5 Bossi, S., Abis, L. Study on the role of methylaluminoxano in homogeneous olefin polymerization. **Macromolecules**, v. 23, p. 4489, 1990].

2.3.4 - Transferência de cadeia para um agente de transferência

- Uma forma de controlar o peso molecular em reações de polimerização Ziegler-Natta é promover reações de transferência de cadeia. O agente de
- 10 transferência mais comumente usado nestes sistemas é o hidrogênio molecular [Hayashi, T., Inoue, Y., Chujo, R. Chain-end structure in propylene prepared with $\delta\text{-TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$ catalytic system in the presence of hydrogen. **Macromolecules**, v. 21, p. 2675, 1988], porém outros compostos foram
- 15 também avaliados. Marks e colaboradores [Fu, P.F., Marks, T.J. Silanes as chain transfer agents in metallocene-mediated olefin polymerization. Facile in situ catalytic synthesis of silyl terminated polyolefins. **J Am Chem Soc**, v. 117, p. 10747, 1995], estudaram a eficiência dos silanos como agentes de
- 20 transferências de cadeia na polimerização de olefinas usando sistemas catalíticos homogêneos. Xu e Chung [Xu, G., Chung, T.C. Borane chain transfer agent in metallocene-mediated olefin polymerization. Synthesis of borane terminated polyethylene and diblock copolymers containing polyethylene and polar polymer. **J Am Chem Soc**, v. 121, p. 6763, 1999], demonstraram que organoboranos contendo grupos B – H são eficientes
- 25 agentes de transferência de cadeia. Recentemente, Chung e Dong [Chung, T.C., Dong, J.Y. A novel consecutive chain transfer reaction to p-methylstyrene and hydrogen during metallocene-mediated olefin polymerization. **J Am Chem Soc**, v. 123, p. 4871, 2001] reportaram consecutivas transferências de cadeia para o p-metilestireno na presença de hidrogênio, nas reações de copolimerização de propileno e p-metilestireno catalisadas por metaloceno.

2.4 - Mecanismo de formação de ramificações de cadeia longas (LCB)

Para a formação de ramificações de cadeia longas (LCB – *long chain branching*) na polimerização de etileno, acredita-se que as cadeias formadas que possuam duplas ligações terminais ajam como macromônômeros se reincorporando a cadeia polimérica em crescimento (polimerização *in-situ*), para formar ramificações antes de se difundir para fora dos arredores do centro ativo. No entanto, há uma dificuldade na síntese dessas ramificações de cadeia longas no polietileno obtido pelos catalisadores Z-N convencionais. Com o desenvolvimento dos catalisadores de sítio único do tipo semi-metallocenos, os chamados *constrained geometry catalyst* (CGC – catalisadores de geometria constricta), é possível a formação dessas ramificações longas *in situ*, o que deve-se ao fato dos sítios coordenantes estarem muito expostos nestes catalisadores, aumentando a incorporação de monômeros volumosos.

A formação de ramificações de cadeia longas durante a polimerização obedece as seguintes etapas [Kolodka, E., Wang, W.-J., Charpentier, P. A., Zhu, S., Hamielec, A.E. Long-chain branching in slurry polymerization of ethylene with zirconocene dichloride/modified methylaluminoxane. **Polymer**, v. 41, p. 3985]:

- i) formação do macromônômero obtido através da eliminação do hidrogênio- β ;
- ii) formação do macromônômero por transferência de cadeia para o monômero;
- iii) incorporação do macromônômero na cadeia em crescimento, dando origem as LCB.

A cadeia em crescimento é terminada por eliminação do hidrogênio- β ou pelo mecanismo de transferência de cadeia para o monômero, gerando um macromônômero com insaturação residual. Então o macromônômero reage com a cadeia em crescimento formando ramificações longas.

2.5 - Formação de grupos terminais

As transferências de cadeia do tipo β -eliminação e transferência para o monômero são geralmente predominantes sobre as outras reações de

2.6 - Reações de isomerização

As reações de isomerização são importantes para a formação dos régio- e estereoe erros nas reações de terminação de cadeia durante a polimerização do propileno [Busico, V., Cipullo, R., Chardwick, J.C., Modder, J.F., Sudmeijer, O. Effects of regiochemical and stereochemical errors on the course of isotactic propeno polyinsertion promoted by homogeneous Ziegler-Natta catalysts. **Macromolecules**, v. 27, p. 7538-7543, 1994]. As reações de isomerização contribuem não somente para a formação de estereoe erros, mas também para a transferência de cadeia. A estrutura do catalisador [Busico, V., Cipullo, R. Influence of monomer concentration on the estereoespecificity of 1-alkene polymerization promoted by C_2 -symmetric ansa-metallocene catalysts. **J Am Chem Soc**, v. 116, p. 9329-9330, 1994] e a concentração do monômero [Resconi, L., *et al.* Effect of monomer concentration on propeno polymerization with the rac-[Ethylenebis(1-indenil)zirconium dichloride methylaluminoxano catalyst. **Macromolecules**, v. 28, p. 6667-6676, 1995] são fatores que têm grande influência nas reações de isomerização e formação de estereoe erros.

3 – Polietileno

As propriedades do PE são fortemente influenciadas pelo peso molecular, distribuição de peso molecular e teor de ramificações. O peso molecular ponderal médio (M_w) e a polidispersão (M_w/M_n) são características determinantes nas propriedades de um polímero e são também muito importantes durante o seu processamento. As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelo M_w , enquanto as propriedades reológicas estão intimamente ligadas a polidispersão (M_w/M_n) e a quantidade de ramificações de cadeia, ou seja, ao teor e ao tamanho das ramificações presentes na cadeia polimérica. Quando ocorre um aumento do valor do peso molecular (M_w), isto resulta numa melhora das propriedades mecânicas, porém, aumenta-se a dificuldade durante o processamento deste material. Este fenômeno é mais evidenciado para os polímeros metallocênicos devido à sua estreita distribuição de peso molecular. Polímeros com alto peso molecular podem aumentar a

tenacidade e a resistência ao trincamento. No entanto, cadeias poliméricas de baixo peso molecular podem atuar como lubrificante melhorando a processabilidade do material.

Portanto, o alargamento da distribuição de peso molecular ou a
5 presença de LCB torna o processamento do polímero mais fácil, uma vez que ocorre uma melhora na fluidez do fundido [Takakarhu, J. In: Proceedings of Polypropylene'99, Maack Business Services, 1999. 1-7 p].

O efeito das ramificações nas propriedades do PE depende do comprimento e quantidade de ramificações. Ramificações curtas, com até 40
10 átomos de carbono, interferem diretamente na formação das estruturas cristalinas, sobretudo, influenciando as propriedades térmicas [Kokko, E. **Metalocene-catalyzed Etheno Polymerization: Long Chain Branched Polyethelene**. 2002. Dissertation (Doctor of Science in Techonology) – Department of Chemical Technology at, HelsinK University of Technology,
15 Finland, 2002]. À medida que o tamanho e a quantidade das ramificações aumentam, elas podem formar cristais lamelares entre si e influenciar as propriedades térmicas e mecânicas do material, com uma diminuição nessas propriedades quando comparadas as de polímeros com ramificações curtas.

Ramificações longas, cujo comprimento é maior do que a média da
20 distância dos entrelaçamentos ou nós (*entanglement*), num polímero de cadeia linear, têm um efeito surpreendente nas propriedades reológicas. Até mesmo quantidades pequenas de ramificações longas alteram significativamente de forma positiva as propriedades de processamento do polímero, sem modificar expressivamente as propriedades mecânicas do material.

25 O LDPE convencional obtido a altas pressões possui uma larga distribuição de peso molecular e as cadeias poliméricas contêm algumas ramificações longas, sendo esse material de fácil processamento. No entanto, a alta polidispersão tende a tornar as propriedades mecânicas do LDPE inferiores ao do LLDPE, com distribuição de peso molecular estreita.

30 A alta atividade catalítica dos sistemas metalocenos tem permitido a produção de polietileno com estreita distribuição de peso molecular e melhores

propriedades mecânicas. A processabilidade desses polímeros, no entanto é mais difícil quando comparada aos tipos que possuem alta polidispersão e cadeias com ramificações longas. A introdução de ramificações de cadeia longas no PE catalisado por metalloceno ajuda a melhorar a processabilidade.

- 5 A combinação de boas propriedades mecânicas do PE sintetizado por metallocenos com a boa processabilidade do LLDPE é uma meta a ser alcançada.

3.1 - Síntese de PE ramificado feito por homopolimerizações

- Conforme mencionado anteriormente, foi desenvolvido pelas empresas
- 10 Dow e Exxon um tipo de catalisador semi-metalocênico do grupo 4, a base de ansa-mono-ciclopentadienil amido [Canich J A M, US Pat 5,026,798; 1991, assigned to Exxon; Stevens J C, Neitharner D R. Eur Pat Appl 418,044 A2; 1991, assigned to Dow]. Catalisadores do tipo $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-t-Bu})\text{TiCl}_2$ foram sintetizados por Shapiro e colaboradores [Shapiro, P.J., Bunel, E.,
 - 15 Schaefer, W.P., Bercaw, J.E. Scandium complex $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta^1\text{-NCMe}_3)](\text{PMe}_3)\text{ScH}\}_2$: a unique example of a single-component α -olefin polymerization catalyst. **Organometallics**, v. 9, p. 867-9, 1990] e são chamados de *constrained geometry catalyst* (CGC). Esses catalisadores são capazes de sintetizar PE com ramificações de cadeia longas, através de
 - 20 reações de homopolimerização de etileno, porém o tamanho das ramificações não é controlado.

- O mecanismo de formação de ramificações de cadeia longas no PE pode ser explicado pela formação de macromônômeros vinílicos terminais gerados via β -eliminação durante o processo de terminação da cadeia
- 25 polimérica, seguido da sua reinserção em outra cadeia. O CGC incorpora pequenas quantidades de LCB (cerca de 3 ramificações/1000 átomos de carbono) na cadeia de PE.

- Brookhart e colaboradores [Jonhson, L.K., Killiam, C.M., Brookhart, M. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and
- 30 α -Olefins. **J Am Chem Soc**, v. 117, p. 6414-5, 1995; Killiam, C.M., Tempel, D.J., Jonhson, L.K., Brookhart, M. Living Polymerization of α -Olefins Using Ni(II)-

α -Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α -Olefins. **J Am Chem Soc**, v. 118, p. 11664-5, 1996] e a empresa Du Pont, desenvolveram catalisadores de sítio único baseados em Ni e Pd, envolvendo ligantes diimina. Esses catalisadores apresentam alta atividade para

5 polimerizações de etileno usando MAO como cocatalisador e produzem PE com ramificações. Tais ramificações também são formadas por β -eliminação de hidrogênio e deslocamento 1,2 com reinserção na própria cadeia em crescimento. Pode-se ter o controle sob o comprimento das ramificações selecionando as condições de polimerização. O número e o tamanho das

10 ramificações diminuem com o aumento da pressão de etileno, ou seja, com o aumento da sua concentração, devido a alta velocidade de inserção de etileno nessas condições.

Galland e colaboradores [Galland, G.B., Souza, R.F., Mauler, R.S., Nunes, F.F. ^{13}C NMR determination of the composition of linear low density

15 polyethylene obtained with $[\eta^3\text{-methallyl-nickel-diimine}]\text{PF}_6$ complex. **Macromolecules**, v. 32, p. 1620-5, 1999] bem como Jurkiewicz e colaboradores [Jurkiewicz, A., Eilerts, N.W., Hsieh, E.T. ^{13}C NMR characterization of short chain branches of nickel catalized polyethylene. **Macromolecules**, v. 32, p. 5471-6, 1999], detectaram grupos metil, etil, propil,

20 butil característicos de ramificações no PE, através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono ^{13}C (^{13}C -NMR). A distribuição de peso molecular deste PE é de aproximadamente 2,0 e esses resultados indicam que ramificações de diferentes tamanhos são incorporadas à mesma cadeia polimérica. Os catalisadores de Ni e Pd possibilitam a síntese

25 de polietileno com distribuição de peso molecular estreita, com formação de HDPE ou LLDPE por homopolimerização de etileno via coordenação [Ymanishi, Y., Naga, N. Recent Development in olefin Polymerization With Transition Metal Catalysts. **Prog Polym Sci**, v. 26, p. 1147-1198, 2001].

3.2 - Polímeros comerciais com ramificações de cadeia longas

O LDPE convencional com ramificações longas tem sido estudado meticulosamente. A fonte das ramificações longas na polimerização via radical livre é derivada das altas pressões, altas temperaturas e da ocorrência de reações de transferência de cadeia inter e intramoleculares. As cadeias com ramificações curtas, por sua vez, resultam das transferências intramoleculares [Kokko, E. **Metallocene-catalyzed Etheno Polymerization: Long Chain Branched Polyethelene**. 2002. Dissertation (Doctor of Science in Techonology) – Department of Chemical Technology at, HelsinK University of Technology, Finland, 2002].

Os catalisadores Ziegler-Natta produzem HDPE com estrutura muito linear. Esses polímeros contêm somente algumas cadeias com ramificações curtas e virtualmente não possuem ramificações longas. No entanto, em polietilenos produzidos com catalisadores de cromo, são encontradas algumas ramificações longas, o que é verificado através da técnica de espectroscopia de ¹³C-NMR. Isto pode ser também atribuído à estrutura ramificada no polietileno resultante das reações de copolimerização entre o etileno e um macromonômero. Materiais obtidos por catalisadores de cromo têm alta quantidade de grupos vinílicos, enquanto que os PE produzidos via Z-N têm, sobretudo, grupos terminais saturados [Jurkiewicz, A., Eilerts, N.W., Hsieh, E.T. ¹³C NMR characterization of short chain branches of nichel catalized polyethylene. **Macromolecules**, v. 32, p. 5471-6, 1999].

4 - Copolimerização de etileno/dieno

A síntese de polímeros funcionalizados tem sido de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais para o mercado. O método mais efetivo para a funcionalização dos polímeros no campo das poliolefinas seria a copolimerização de olefinas e monômeros com características polares. No entanto, há uma limitação para muitos sistemas catalíticos, comum tanto aos sistemas Z-N quanto aos metallocenos, que quase não permitem essa copolimerização devido ao envenenamento causado pela interação entre os grupos polares dos comonômeros e o centro ativo do catalisador [T, Uozumi.,

G, Tian., Ahn, C-H., Jin, J., Tsubaki, S., Sano, T., Soga, K. Synthesis of functionalized olefin copolymer and modification to graft copolymer by hydrosilation. Rapid communication. **J Pol Sci: Parte A: Pol Chem**, v. 38, p.1844-1847, 2000].

- 5 Uma outra forma de se funcionalizar as poliolefinas é a copolimerização de olefinas com α,ω -dienos, ou seja, dienos não conjugados como por exemplo 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, dicitopentadieno, norbornadieno etc.

Os α,ω -dienos podem ser monômeros apropriados para a introdução de grupos funcionais do tipo C=C na cadeia do polímero, onde somente uma
 10 dupla ligação participa da copolimerização e o resto da molécula do dieno permanece intacta como uma ramificação insaturada. Por outro lado, a dupla ligação residual da copolimerização pode ainda reagir com outros grupos funcionais, incorporando grupos polares à cadeia lateral. Entretanto, quando o 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno são usados como comonômeros, pode haver
 15 reações de ciclização que, dependendo das condições e variáveis envolvidas na síntese, esta pode ser a rota predominante da inserção desses comonômeros. Por isso, encontram-se muitas dificuldades na polimerização de α,ω -dienos lineares que podem reagir através das duas duplas existente e formar tanto uma ciclização como ligações cruzadas (*crosslink*), que
 20 inutilizariam o processo de funcionalização [Pietikäinen, P., Väänaänen, T., Seppälä, J.V. Copolymerization of ethylene and non-conjugated diene with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Catalyst system; **Eur Polym J**, v. 24, p. 1047-1055, 1999; Pietikäinen, P., Starck, P., Seppälä, J. V. Characterization of Comonomer Distributions in ethylene/diene Copolymerization by ^{13}C -NMR, and Using the
 25 Segregation Fractionation technique by DSC and DMTA. **J Polym Sci Part A: Polym Chem**, v. 37, p. 2379-2389, 1999].

Três tipos de reações de propagação são possíveis de ocorrer na copolimerização do etileno com o dieno não-conjugado [Naga, N., Ymanishi, Y. Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1,9-decadiene with
 30 Zirconocene Catalysts. **Macromol Chem Phys**, v. 203, p. 2155-2162, 2002].

O primeiro tipo de reação que ocorre é uma propagação via adição 1-2, deixando grupos vinílicos pendente no polímero resultante.

A segunda é uma reação de adição da dupla ligação residual do dieno imediatamente seguida por uma ciclização intramolecular para formar a
5 estrutura metileno 1,3-ciclopentano.

A terceira é uma reação da dupla ligação pendente no polímero com outra cadeia em propagação, resultando em ramificações ou ligações cruzadas (*crosslink*).

O controle do tipo de inserção do dieno não-conjugado na
10 copolimerização com olefinas pode ser essencial para a precisão da microestrutura da cadeia da poliolefina e, conseqüentemente, das suas propriedades.

Alguns autores têm reportado a copolimerização do propileno com 1,5-hexadieno (HD) e 1,7-octadieno (OD) [Walter, P., Trinkle, S., Lilge, D.,
15 Friedrich, C., Mülhaupt, R. Long Chain Branched Polypropylene Prepared by Means of Propene Copolymerization With 1,7-Octadiene Using MAO-Activated $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Phenyl-Ind})_2\text{ZrCl}_2$. **Macromol Mater Eng**, v. 286, p. 309-315, 2001; Naga, N., Shiono, T., Ikeda, T. Copolymerization of Propeno and Nonconjugated Diene Involving Intramolecular cyclization With
20 Metallocene/Methylaluminoxane. **Macromolecules**, v. 32, p. 1348-1355, 1999] utilizando catalisadores estereoespecíficos. Nas copolimerizações com HD, ocorre preferencialmente a reação de adição-ciclização. Por outro lado, o OD não reage somente através do mecanismo adição-ciclização, mas também via mecanismo de adição-1,2 na copolimerização do propileno/OD. O grupo vinílico
25 pendente no poli(propileno-co-octadieno) pode ser usado para modificação do PP.

No caso da copolimerização do etileno/HD , o hexadieno reage pelo mecanismo via adição-ciclização ou forma ligações cruzadas, independentemente da natureza do catalisador zirconoceno utilizado.

30 Naga e Ymanishi [Naga, N., Ymanishi, Y. Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1,9-decadiene with Zirconocene Catalysts. **Macromol**

Chem Phys, v. 203, p. 2155-2162, 2002], investigaram a copolimerização do etileno/1,7-octadieno e etileno/1,9-decadieno com vários catalisadores zirconocenos com e sem ponte para relacionar a estrutura dos catalisadores com a estrutura molecular dos copolímeros obtidos.

5 Neste trabalho, foram empregados para a síntese dos copolímeros o solvente tolueno, com temperatura de 40°C, razão Al/Zr=1000 e pressão de etileno de 1,0 atm. Foram realizadas extrações dos copolímeros empregando o solvente orto-diclorobenzeno, para separar as partes solúvel e insolúvel. A fração insolúvel em o-diclorobenzeno é constituída de polímero reticulado, formado
10 por reações intermoleculares da dupla ligação pendente.

Nas copolimerizações empregando os sistemas catalíticos com ponte ($\text{SiMe}_2\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et-Ind}_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{SiMe}_2\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) e o catalisador sem ponte (Cp_2ZrCl_2), foi observado que a parte solúvel em o-diclorobenzeno aumenta com o aumento do OD contido nos copolímero. Por outro lado, copolímeros obtidos
15 com catalisadores sem ponte (Cp^*ZrCl_2 e $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) e o catalisador com ponte ($\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$) mostraram uma tendência oposta.

Sepälä e colaboradores [Pietikäinen, P., Väänänen, T., Seppälä, J.V. Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst system. **Eur Polym J**, v. 35, p. 1047-55, 1999; Pietikäinen, P.,
20 Seppälä, J.V., Ahjopalo, L., Pietilä, L.O. Copolymerization of ethylene and non-conjugated dienes with $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst system: effect of polymerization temperature on the copolymer structure. **Eur Polym J**, v. 36, p. 183-192, 2000], estudaram o efeito da temperatura de polimerização de etileno empregando os seguintes dienos: 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 7-metil-1,6-octadieno com o
25 sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. No caso das copolimerizações com 1,5-hexadieno, ocorre formação de reticulação nas temperaturas de 20 a 65°C, e os teores de ligações cruzadas nos polímeros diminuíram com o aumento da temperatura. A formação de ligações cruzadas foi avaliada também na copolimerização com 1,7-octadieno sob mesmos valores de temperatura, e

observou-se que a reticulação aumentou independentemente nesta faixa de temperatura (20-60°C) e da quantidade de comonômero na alimentação. Contudo, notou-se que as ligações cruzadas não ocorreram quando a reação de copolimerização foi conduzida na temperatura de 90°C. Por outro lado, empregando-se o 7-metil-1,6-octadieno como comonômero houve diminuição do teor de ligações cruzadas, independentemente da temperatura de polimerização.

Recentemente Uozumi e colaboradores [T, Uozumi., G, Tian., Ahn, C-H., Jin, J., Tsubaki, S., Sano, T., Soga, K. Synthesis of functionalized olefin copolymer and modification to graft copolymer by hydrosilation. Rapid communication. **J Pol Sci: Parte A: Pol Chem**, v. 38, p.1844-1847, 2000] reportaram a copolimerização de etileno e 1,9-decadieno usando o sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$. Visualizando o mecanismo dessa copolimerização, pode-se supor que tanto as reações de ciclização quanto a formação de *crosslink* possam ser completamente extintas. A dupla ligação pendente na cadeia pode ser posteriormente hidrolisada quantitativamente com polissiloxanos de forma a graftizar o polímero.

Jin e colaboradores [Jin, H-J., Cho, C-H., Park, E-S., Lee, I-M., Yoon, J-S. Copolymerization of ethylene/nonconjugated dienes over a bis(2-methylindenyl)zirconium dichloride/methylaluminoxano catalyst system. **J Appl Polym Sci**, v. 84, p. 1048-1058, 2002], pesquisaram a copolimerização de etileno e 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno e 1,7-octadieno com o sistema catalítico dicloreto de bis(2-metil-indenil) zircônio. Nas polimerizações a baixas temperaturas foi observado um aumento na quantidade da fração insolúvel dos copolímeros. Esses copolímeros de etileno-1,7-OD não possuíam estruturas cíclicas e eram quase totalmente insolúveis em xileno na temperatura de 160°C. No entanto, os copolímeros de etileno-1,4-HD obtidos foram completamente solúveis em xileno. A atividade catalítica, o peso molecular e as propriedades térmicas dos polímeros resultantes foram avaliadas. Através de análises de DSC (*differential scanning calorimetry*) foram observados picos de fusão largos para os copolímeros com 1,5-HD e 1,7-OD e picos estreitos para os com 1,4-HD devido

a ausência de *crosslink* e de estruturas cíclicas. Além disso, comonômeros 1,4-HD e 1,7-OD reduziram a velocidade de polimerização e o peso molecular dos copolímeros muito mais do que o 1,5-HD.

Copolimerizações do etileno com dienos envolvendo estruturas cíclicas têm sido alvo de estudo de muitos pesquisadores. Kaminsky e colaboradores [Kaminsky, W., Arrowsmith, D., Winkelbach, H. R. Synthesis by metallocene/MAO catalyst and functionalization of poly-(ethene-co-4-vinylcyclohexene). **Polym Bull**, v. 36, p. 577-84, 1996] conduziram polimerizações de etileno com 4-vinil-ciclohexeno. O vinil-ciclohexeno foi incorporado nas seqüências de etileno através da inserção do grupo vinil, e, portanto, o ciclohexeno resultou no grupamento pendurado na cadeia.

Sivaram e colaboradores [Randhakrishnan, K., Sivaram, S. Copolymerization of ethylene with 2,5-norbornadieno using homogeneous metallocene/MAO catalyst system. **Macromol Chem Phys**, v. 200, p. 858-62, 1999] estudaram a copolimerização do etileno com o 2,5-norbornadieno usando alguns catalisadores zirconocenos. O norbornadieno é copolimerizado por inserção de uma ou ambas as duplas ligações presentes na sua estrutura cíclica. Sivaram e colaboradores [Marathe, S., Sivaram, S. Regioselective copolymerization of 5-vinyl-2-norbornene with ethylene using zirconocene-methyl aluminoxano catalyst: a facile route to functional polyolefins. **Macromolecules**, v. 27, p. 1083-6, 1994] também pesquisaram a copolimerização com 5-vinil-2-norborneno através do sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ e observaram a regiosseletividade da inserção da dupla ligação cíclica.

5 – Copolimerização etileno-macromonômero

A copolimerização de etileno com macromonômeros visa produzir ramificações de cadeia longas, onde a quantidade e o comprimento da cadeia lateral pode ser controlado pelo teor e volume do macromonômero introduzido [Rego, J.D., Marques, M. F. V. Copolymers of ethylene and highly branched unsaturated comonomer. In: Annual Technical Conference **ANTEC**, San Francisco, EUA, 2002, Volume III].

Este tipo de copolimerização pode ser considerado difícil devido a reatividade do macromônomo, que pode ser muito baixa na polimerização com etileno. Outro fator que interfere na copolimerização é o teor de dupla residual do macromônomo e a quantidade de ligações cruzadas que este possui em sua estrutura. No entanto, os catalisadores metallocenos possibilitam uma alta incorporação do macromônomo volumoso na cadeia polimérica em crescimento.

Recentemente, várias patentes têm sido depositadas nesta área. O documento US 6,555,635 teve como objetivo a síntese de vários polímeros (macromônomo) com cadeias contendo insaturações vinílicas terminais, para que posteriormente esses polímeros fossem usados em reações de copolimerização com olefinas.

A descrição de uma grande variedade de catalisadores baseados em monociclopentadienil e bisciclopentadienil zircônio ativados com alguns aluminoxanos foi descrita na patente WO 94/07930. As copolimerizações foram conduzidas com etileno e dois macromônomo usando um mesmo sistema catalítico.

Segundo a patente WO 95/11931, foram realizadas sínteses nas quais os macromônomo produzidos continham cerca de 75 a 80 mol % de insaturações e com isso o peso molecular médio variava de 100 a 20.000. Os catalisadores utilizados continham metais dos grupos 4, 5 e 6 com ligantes do tipo ciclopentadienil e derivados. A razão metal/alumínio variou de 1/10 a 1/10.000.

Os métodos de preparação de macromônomo vinílicos foram descritos na patente US 6,555,635. Tais métodos dependiam principalmente da razão molar do Al presente no alquil alumínio para o metal de transição. A temperatura, pressão e tempo de reação variaram de acordo com a seletividade do processo. A temperatura empregada variava de 25 a 250 °C e o tempo de 45 minutos a 10 horas. Os macromônomo presentes nesta invenção são homopolímeros de etileno ou copolímeros de etileno com 2 ou mais comônomo. Os comônomo utilizados foram propileno, 1-butenos,

isobutileno, 1-hexeno, 1-octeno, entre outros. Os comonômeros foram selecionados de acordo com as propriedades que se deseja obter no polímero resultante e os sistemas metalocênicos foram selecionados de acordo com a habilidade de incorporação desses comonômeros na cadeia.

5 6 – Copolímero propileno-macromonômero

O polipropileno isotático vem conquistando o mercado muito rapidamente como material termoplástico em todo o mundo devido as suas características como: alto ponto de fusão, dureza, resistência química etc.

Por sua vez, as principais características do polipropileno sindiotático, produzido através dos catalisadores metalocênicos, são: comportamento de viscosidade no fundido não usual, ou seja, a viscosidade no fundido é muito maior em relação a do PP isotático com o mesmo peso molecular. Esta propriedade está relacionada à maior flexibilidade das cadeias sindiotáticas e à maior concentração de entrelaçamentos das cadeias (*entanglements*). Além disso, o PP sindiotático apresenta valores muito altos de resistência ao impacto e ao rasgamento e excelentes propriedades óticas.

O PP sindiotático produzido comercialmente tem uma temperatura de fusão em 130°C, uma baixa temperatura de selagem e baixo módulo flexural. Estas propriedades tornam o PP sindiotático adequado para aplicações em fibras, filmes, artigos não-tecidos em processos de moldagem por injeção e moldagem por sopro. Com isso, este polímero pode vir a ser aplicado na substituição de vários copolímeros cujos processos de fabricação são caros e complicados.

Em geral, os homopolímeros e os copolímeros de PP isotático metalocênico possuem temperaturas de fusão na faixa de 157 a 183°C, baixa resistência ao fundido, menor teor de extraível. Os filmes de *grades* de PP sindiotático apresentam, por sua vez, maior claridade, brilho, tenacidade, maciez, resistência ao impacto, ao rasgo, e baixa temperatura de selagem, propriedades não usuais em materiais poliolefínicos. São considerados melhores que os filmes de copolímeros randômicos e que os *grades* de impacto modificado [Kulshreshtha, A. K. Talapatra, S. Competitive new

technologies in polyolefin synthesis and materials. **Handbook of Polyolefins**, Hudgin, D. E.; second edition, edited by Cornelia Vasile, New York, 2000].

A baixa resistência do fundido limita as aplicações do PP isotático como a termoformação e moldagem por sopro. Como já é sabido que as longas ramificações melhoram as propriedades do fundido nos polímeros [Roovers, J. Viscoelastic properties of 32-arm star polybutadienes. **Macromolecules**, v. 24, p. 5895, 1991], várias pesquisas têm sido feitas para desenvolver ramificações no polipropileno. Algumas incluem tratamento pós-reator como irradiação de elétrons, cura com peróxidos e graftização. As ramificações geradas por meio do tratamento por irradiação ou peróxido geralmente induzem a formação de radical aleatoriamente na cadeia, seguida de uma recombinação. Estes processos não conseguem controlar a estrutura do polímero formado. Os copolímeros obtidos por graftização podem formar ramificações em forma de pente, porém a graftização da olefina é muito limitada [Wang, W-j., Zhu, S., Park, S-J. **Macromolecules**, v. 33, p. 5770, 2000].

Desenvolvimentos na tecnologia dos catalisadores metallocenos permitem a introdução de longas e ramificações na cadeia polimérica [4], geralmente utilizando um macromonômero com insaturação do tipo vinílica na cadeia terminal. No entanto, a incorporação de ramificações no PP tem sido muito menos reportadas do que no PE [Kolodka, E., Wang, W-J, Zhu, S., Hamielec, E. Copolymerization of propylene with poly(ethylene-co-propylene) macromonomer and branch chain-length dependence of rheological properties. **Macromolecules**, v. 35, p. 10062, 2002].

Shiono e colaboradores [Shiono, T., Azad, S.M., Ikoda, T. Copolymerization of Atactic Polypropene Macromonomer with Propene by an Isospecific Metallocene Catalyst. **Macromol**, v. 32, p. 5723, 1999] estudaram a copolimerização de um macromonômero de polipropileno atático com etileno ou propileno, formando ramificações no copolímero resultante. No entanto, a análise da estrutura definitiva do polímero é limitada devido a estrutura atática do macromonômero.

Weng e colaboradores [Weng, W., Hu, W., Dekmejian, A.H., Ruff, C.J. Long Chain Branched isotactic polypropylene. **Macromolecules**, v. 35, p. 3838-3843, 2002] têm reportado a síntese de um macromonômero de polipropileno isotático contendo predominantemente grupos vinílicos nas cadeias terminais.

5 Esses macromonômeros têm sido incorporados na cadeia do PP isotático para formar longas ramificações. Catalisadores metallocênicos do tipo cloreto de dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenil-Indenil)zircônio são capazes de incorporar bem os grupos vinílicos terminais presentes no macromonômero de polipropileno, sendo que a incorporação dessas cadeias ramificadas é feita *in situ*.

10 O sistema catalítico Cp_2ZrCl_2 mostrou elevada eficiência na incorporação da dupla ligação presente no 1,7-octadieno, conseguindo valores elevados de insaturação residual no poli(etileno-co-octadieno) com elevados teores de extraíveis (100%). Por outro lado, os catalisadores $\phi_2\text{C}(\text{Flu.Cp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ também geraram duplas residuais, porém tais sistemas catalíticos

15 formaram possivelmente copolímeros Et-OD com estruturas cíclicas e ligações cruzadas. Ambos os sistemas catalíticos, $\phi_2\text{C}(\text{Flu.Cp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$, se mostraram eficientes quanto a incorporação do macromonômero volumosos na cadeia polimérica. Esses catalisadores foram capazes de incorporar o macromonômero e modificar algumas propriedades do polímero como:

20 temperatura de fusão, grau de cristalinidade e peso molecular. Porém, o catalisador $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ apresentou maiores variações nessas propriedades. O sistema catalítico $\phi_2\text{C}(\text{Flu.Cp})_2\text{ZrCl}_2$, se mostrou mais eficiente na incorporação do macromonômero volumoso na cadeia de polietileno do que o catalisador $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$.

25 A temperatura de polimerização exerceu uma forte influência afetando a capacidade de incorporação do macromonômero na cadeia polimérica nas reações de etileno-macromonômero e propileno-macromonômero. O aumento da temperatura diminuiu o teor de macromonômero incorporado nas cadeias de etileno.

O tipo de estrutura do macromonômero teve influência na sua incorporação na cadeia polimérica. A diminuição no teor de ramificação e o aumento no teor de duplas ligações residuais tornou o macromonômero mais reativo. A incorporação de macromonômero na cadeia do PE provocou, em certas condições, aumento do peso molecular do polímero. A incorporação do macromonômero na cadeia do PP isotático causou aumento na estereorregularidade, com conseqüente aumento da T_m do polímero.

Objeto da Invenção

É um objeto da presente invenção um polímero de etileno ou propileno dotado de diferentes quantidades de longas ramificações de cadeia.

É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de um polímero de etileno e/ou propileno com diferentes quantidades de longas ramificações de cadeia. Especificamente, o processo de polimerização envolve pelo menos uma etapa de reação de um macromonômero ramificado e insaturado com etileno ou propileno.

É um outro objeto da presente invenção um macromonômero ramificado e insaturado. Em especial tal macromonômero é capaz de introduzir longas ramificações de cadeia.

É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de um macromonômero ramificado e insaturado. Mais especificamente tal processo de produção envolve pelo menos uma etapa de copolimerização de um dieno com etileno ou propileno.

Descrição Detalhada da Invenção

Os seguintes exemplos são apenas ilustrativos e não devem ser interpretados de forma a limitar a realização da invenção.

Além dos aparelhos e vidrarias comuns de laboratório de pesquisa foram utilizados os seguintes equipamentos para efeitos desta invenção:

- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) – Perkin Elmer DSC-

- Estufa a vácuo Fischer Scientific – modelo 280A
- Estufa com circulação forçada de ar Fabber – Primar
- Unidade de secagem de Gases
- Espectrômetro de ^{13}C -NMR Varian – modelo Mercury 300
- 5 • Reator de Polimerização Büchi 250 mL – equipado com medidor de fluxo (0-1000 mL/min) – Brooks 5850D
- Espectrofotômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – Perkin Elmer 1720-X

10 Toda a vidraria manuseada nas reações de polimerização e no tratamento de solventes foi seca em estufa com circulação de ar, na temperatura de aproximadamente 120°C. Tais vidrarias foram resfriadas na presença de nitrogênio para assegurar a completa ausência de umidade. Além disso, o corpo do reator e a pá de agitação, recém retirados da estufa a 120°C,

15 foram rapidamente montados e conectados ao banho termostático, sob fluxo contínuo de nitrogênio.

Algumas polimerizações foram realizadas em balão de três bocas de 250 mL de capacidade, acoplado a um agitador mecânico com uma velocidade de 200 rpm. Em atmosfera inerte de nitrogênio, foram adicionados ao balão

20 100 mL de tolueno, 5,8 mL de solução de MAO e diferentes quantidades de 1,7-octadieno sob agitação. Em seguida o nitrogênio foi substituído por fluxo de monômero etileno e foi realizada uma saturação do meio reacional na pressão manométrica de 360 mmHg. Após a saturação, adicionou-se a solução de catalisador. A temperatura do sistema foi controlada entre 100 ± 10 °C. O

25 tempo reacional variou entre 1 e 4 horas e, após o término da reação, o sistema foi aberto e o polímero foi precipitado em uma solução etanol com 5% HCl.

A maioria das copolimerizações foi realizada em reator de vidro (Büchi) de 250mL livre de umidade, com agitação mecânica acoplada, e equipado com

30 um fluxímetro (modelo 5850D da Brooks Instruments Div.), com escala de até 1000 mL/min de monômero etileno ou propileno.

Para a primeira etapa de polimerizações (etileno/1,7-octadieno), foram adicionados ao reator sob nitrogênio os reagentes obedecendo a seguinte ordem: 100 mL de tolueno, 5,8 mL de solução de MAO na razão $[Al]/[Zr]$ igual a 1000 e diferentes concentrações de 1,7-octadieno variando de 0 a 1,007 molar.

5 A pressão manométrica de etileno, nessas reações, foi de 0,5 bar.

Na segunda etapa (copolimerizações de etileno ou propileno-macromonômero), os reagentes foram adicionados ao reator na seguinte ordem: 100 mL de tolueno, 5,8 mL de solução de MAO na razão $[Al]/[Zr]$ igual a 1000 e diferentes quantidades de macromonômero com insaturações residuais.

10 Para a segunda etapa, manteve-se uma pressão constante de etileno ou propileno, igual 2 bar. Após a saturação do meio com a olefina, iniciou-se a reação através da adição da solução de catalisador metalocênico, que foi injetada sob pressão no reator, sendo que a quantidade de zircônio totalizou 0,005mmol/100 ml de tolueno. O tempo total reacional variou de 1 hora e então
15 a reação foi interrompida com a adição de etanol acidificado (5% HCl).

Exemplo 1

Reação de copolimerização de etileno/1,7-octadieno usando complexos metalocênicos homogêneos

20

A primeira etapa consistiu em reações de copolimerização de etileno e diferentes concentrações de 1,7-octadieno variando de 0 a 1,007 Molar. O solvente empregado foi o tolueno, a razão molar no meio reacional de $[Al]/[Zr]$ foi de 1000, a temperatura foi constante e igual a 90 °C e a pressão de etileno foi 0,5 bar. Esta etapa foi realizada com o intuito de sintetizar macromonômeros de cadeias longas, ramificadas e insaturadas. Desta forma, foram avaliadas a
25 influência de três diferentes sistemas catalíticos (Cp_2ZrCl_2 , $\phi_2C(Flu,Cp)ZrCl_2$ e $Et(Ind)_2ZrCl_2$), empregando o MAO como cocatalisador, e do tempo reacional (1 - 4 horas) na capacidade de incorporação das unidades diênicas sem
30 formação de ligações cruzadas, que posteriormente prejudicariam a

solubilidade do macromônomo no meio reacional e a sua incorporação na cadeia polimérica. As copolimerizações de etileno/1,7-octadieno foram realizadas a 90°C.

Os resultados das reações de copolimerização de etileno e 1,7-octadieno obtidos com o catalisador Cp_2ZrCl_2 são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Copolimerização de Etileno/1,7-Octadieno empregando o catalisador Cp_2ZrCl_2

Reações	T_R (h)	[Dieno] (Molar)	Rend. (g)	A.C.	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	C=C (%)	Ext. (%)
FC26R	1,00	0,000	2,78	0,56	125,1	113,5	58	0,27	nd
FC16R	1,00	0,336	4,24	0,85	*	*	0	6,0	100
FC17	1,00	0,470	2,43	0,49	*	*	0	13,0	100
^a F2	3,40	0,336	13,67	0,80	115,0	102,4	19	0,7	86
^a F3	3,67	0,336	21,28	1,16	122,3	105,7	20	0,1	57
FCR4	4,00	0,000	4,81	0,24	126,7	114,6	52	0,23	nd
^a F1	4,00	0,336	16,94	0,85	113,2	101,4	14	1,1	nd
^a F4	4,00	0,336	15,34	0,77	108,4	99,5	15	0,9	64
^a F5	4,00	0,470	21,53	1,08	106,0/117,0	99,9/85,0	12	2,0	25
^a FC02	4,00	0,672	23,95	1,20	122,9/129,6	109,3	10	2,0	44

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 0,5 bar; 90 °C; [Al/Zr]:1000

a : reações realizadas em sistema de balão volumétrico com agitação, 1,3 bar de etileno

T_R : tempo reacional; Rend.: Rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

C=C: teor de dupla residual

EXT. Teor de extraível em orto-diclorobenzeno

nd: não determinado; *: polímero amorfo, não apresenta T_m e T_c

Os resultados obtidos para as reações de copolimerização com o tempo reacional de 1 hora, utilizando o catalisador Cp_2ZrCl_2 mostraram que, a medida em que se aumentou a concentração de dieno de 0 para 0,470 Molar, aumentou-se também o teor de insaturação de 0,27 para 13%. Isto implica dizer que o homopolímero de etileno obtido por este catalisador contém quantidade pequena de insaturação, quando comparado ao copolímero de etileno-dieno e, além disso, que houve incorporação das unidades diênicas no

polímero. Ao avaliar a variação da temperatura de fusão dos polímeros obtidos, observou-se um decréscimo de 125,1°C e passaram a serem completamente amorfos, confirmando o alto teor de incorporação do dieno, com quebra da cristalinidade do polietileno.

- 5 Como pode ser observado na Tabela 1, para este sistema catalítico o aumento do tempo reacional resultou na queda da atividade catalítica. O teor de dupla ligação residual tendeu a diminuir com o aumento do tempo reacional, formando ligações cruzadas nos copolímeros resultantes. Isto pode ser confirmado ao se avaliar os valores de extraíveis em o-diclorobenzeno, pois os
- 10 copolímeros obtidos com 4 horas de reação possuíram uma fração de extraíveis menor do que os copolímeros obtidos com 1 hora de reação (todos com 100% de extraíveis, isto é, sem ligações cruzadas).

- Nas polymerizações de 4 horas observou-se um aumento de atividade catalítica com o aumento do teor de dieno adicionado. Os copolímeros de
- 15 etileno-octadieno passaram a ter T_m , porém o grau de cristalinidade foi baixo. Avaliando o perfil cinético das polymerizações de 1 hora com este catalisador, observou-se o decréscimo da velocidade de polymerização com o tempo a medida em que se aumentou a concentração de 1,7-octadieno no meio reacional.

- 20 A Tabela 2 abaixo mostra os resultados das copolimerizações de etileno/1,7-octadieno em diversas condições, com o catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$.

- 25 Tabela 2 – Resultados de copolimerização etileno/1,7-octadieno empregando-se o catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$

Reações	T_R (h)	[Dieno] (Molar)	Rend. (g)	A.C.	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	C=C (%)	Ext. (%)
FC21	1,00	0,000	2,79	0,56	125,5	113,0	64	0,08	nd
FC22	1,00	0,336	2,36	0,47	118,9	104,8	7,1	0,17	nd
FC24	1,00	1,007	13,63	2,73	*	*	0	2,70	100
FC23	4,00	0,000	5,86	0,29	118,0	106,5	25	0,15	nd
F12	4,00	0,336	14,90	0,75	120,0	107,7	19	0,28	100

F13	4,00	0,470	11,11	0,56	117,7	106,4	11	0,27	100
F14	4,00	1,007	15,85	0,79	119,0	104,2/108,3	6	3,20	100

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 0,5 bar; 90°C; [Al/Zr]:1000

T_R : tempo reacional; Rend.: Rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

5 C=C: teor de dupla residual

EXT. Teor de extraível em orto-diclorobenzeno

nd: não determinado; *: polímero amorfo, não apresenta T_m e T_c

Para o sistema catalítico $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (Tabela 2), com o tempo de 1
 10 hora, também observou-se que, com o aumento da concentração de dieno
 ocorreu uma queda da temperatura de fusão dos copolímeros de 125,5°C e
 passou a ser completamente amorfo. No entanto, o teor de duplas ligações
 residuais não foi acentuado como no caso do catalisador Cp_2ZrCl_2 , mas
 aumentou de 0,08 para 2,7% em alta concentração de dieno. Isto indica que o
 15 dieno não foi muito incorporado ao copolímero quando se empregou este
 catalisador. Este sistema catalítico produziu polietileno com baixo teor de
 insaturações vinílicas, tendo possivelmente maior peso molecular que aquele
 obtido através do catalisador Cp_2ZrCl_2 .

Nas copolimerizações empregando-se o tempo de 4 horas a atividade
 20 catalítica aumentou em relação a homopolimerização de etileno e a T_m dos
 copolímeros foi aproximadamente constante até altos teores de dieno
 adicionado. Contudo, o grau de cristalinidade tendeu a diminuir com o aumento
 da concentração de dieno no meio reacional e o teor de insaturação somente
 aumentou significativamente na concentração mais elevada de dieno
 25 adicionada. Esses copolímeros não apresentaram fração reticulada.

O perfil cinético das polimerizações com este sistema catalítico no tempo
 de 4 horas mostrou a mesma tendência a diminuição de R_p *versus* tempo com
 o aumento da concentração de dieno.

A Tabela 3 apresenta os resultados das reações de copolimerização de
 30 etileno/1,7-octadieno empregando o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2/\text{MAO}$.

Tabela 3 – Copolimerizações etileno/1,7-octadieno com o $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$

Reações	T _R (h)	[Dieno] (Molar)	Rend. (g)	A.C.	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	C=C (%)	Ext. (%)
FC19	1,00	0,000	3,75	0,75	129,5	116,1	70	0,0	100
FC19R	1,00	0,000	4,74	0,95	129,5	115,8	71	nd	100
^a F6	1,00	0,336	9,87	1,97	121,6	111,0/115,0	19	0,7	18
FC20	4,00	0,000	9,51	0,48	128,1	117,2	62	0,01	nd
F8	4,00	0,336	7,36	0,37	126,3	114,5	0,7	1,0	20
F9	4,00	0,336	9,07	0,45	124,3	104,0	0,7	0,7	43
F11	4,00	0,403	9,91	0,50	125,7	74,0/103,7	1,1	0,8	47
F10	4,00	0,470	9,34	0,47	119,3	106,5	4,6	3,0	47

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 0,5 bar; 90°C; [Al/Z]:1000

a : reações realizadas em sistema de balão volumétrico com agitação, 1,3 bar de etileno

T_R: tempo reacional; Rend.: Rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (TonPol/mol Zr.h)

T_m: Temperatura de fusão; T_c: Temperatura de cristalização; X_c: Grau de cristalinidade

C=C: teor de dupla residual

10 EXT. Teor de extraível em orto-diclorobenzeno

nd: não determinado

Nas reações de 1 hora observou-se um aumento de atividade catalítica pela introdução de dieno no meio reacional. A T_m do copolímero diminuiu pouco em relação a do PE, porém o grau de cristalinidade decresceu acentuadamente. O teor de insaturações do polímero é baixo, bem como de fração de extraível em o-diclorobenzeno, indicando alto grau de ramificação e reticulação.

As copolimerizações de etileno/1,7-octadieno com duração de 4 horas, empregando o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ /MAO foram também avaliadas e observou-se que, com aumento da concentração de dieno no meio reacional houve um decréscimo na T_m do polímero de 128,1 para 119,3°C e o grau de cristalinidade teve uma queda acentuada de 62 para 4,6%, indicando uma alta reatividade das duplas ligações residuais do 1,7-octadieno. O teor de insaturação residual aumentou de 0,01 para 3,0%. O rendimento na copolimerização com 0,336 M de dieno para este sistema se manteve

aproximadamente constante nos tempos reacionais de 1 e de 4 horas. Os teores de extraíveis foram baixos como nas polimerizações de 1 hora, indicando que os copolímeros obtidos com este catalisador foram muito reticulados.

5

Exemplo 2

Copolimerização homogênea de etileno e do macromonômero ramificado e insaturado

10 Na segunda etapa foram realizadas copolimerizações do monômero etileno e diferentes quantidades do macromonômero insaturado e ramificado sintetizado na primeira etapa, que variou de 0,1 a 2,0 g. Foram avaliados os sistemas catalíticos Cp_2ZrCl_2 , $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$, cocatalisados por MAO, na reatividade do macromonômero a diferentes temperaturas de reação
15 (50, 70 e 90°C). Ainda nesta etapa foram realizadas copolimerizações de propileno e macromonômero empregando o catalisador $\text{SiMe}_2(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, utilizando as temperaturas de 70 e 90°C.

Copolimerização etileno-macromonômero FC02

20 Os resultados obtidos nas copolimerizações do etileno com o macromonômero FC02, contendo 2% de insaturação residual, empregando o sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ são mostrados na Tabela 4.

As temperaturas empregadas nesta etapa foram de 50, 70 e 90°C. Foi observado que o macromonômero FC02 não dissolvia completamente em tolueno nas temperaturas de 50 e 70°C, porém na temperatura de 90°C, ele se
25 mostrou um pouco mais solúvel. O teor de extraíveis deste polímero em o-diclobenzeno foi baixo (Tabela 4) e, possivelmente este macromonômero contém ligações cruzadas.

Tabela 4 – Resultados das copolimerizações de etileno-macromonômero FC02 com catalisador Cp_2ZrCl_2

Reações	Temp (°C)	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	Ext. (%)	M _n (10 ⁻⁴)
FCR7	50	0,00	29,58	5,92	130,0	115,0	63	1,8	7,0
FCR9		0,00	31,42	6,28	131,0	116,1	65	1,6	6,3
FCR8		0,12	31,25	6,25	130,6	114,9	66	1,7	8,2
FCR10		0,24	30,31	6,06	130,2	115,2	64	1,8	8,7
FCR6		0,54	29,95	6,00	130,0	117,2	61	1,5	7,1
FCR11		1,14	30,68	6,13	130,4	115,7	65	1,8	8,8
FCR12		2,10	30,05	6,00	130,0	114,9	66	2,2	7,3
FCR13	70	0,00	18,50	3,70	128,3	116,3	64	6,0	8,0
FCR14		0,16	18,80	3,76	127,8	114,1	64	5,6	7,5
FCR15		0,25	19,07	3,81	127,9	114,3	64	4,9	5,5
FCR16		0,54	19,28	3,86	130,0	113,8	63	3,9	nd
FCR17		1,11	18,26	3,65	130,6	114,4	65	3,6	4,2
FCR18		2,13	18,51	3,70	130,6	114,5	63	5,3	2,9
FCR19	90	0,00	17,48	3,50	128,9	113,8	63	14,5	3,8
FCR22		0,00	18,58	3,72	127,5	114,3	65	10,5	nd
FCR21		0,11	16,62	3,32	129,1	113,6	60	11,1	6,4
FCR23		0,22	18,01	3,60	127,7	114,7	66	9,8	3,2
FCR20		0,55	18,93	3,79	129,0	114,0	60	9,5	4,0

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar

5 Temp.: temperatura de polimerização

Macrom.: teor de macromonômero; nd: não determinado

Rend.: rendimento; EXT. Teor de extraível em heptano; M_n: determinado por FTIR

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m: Temperatura de fusão; T_c: Temperatura de cristalização; X_c: Grau de cristalinidade

10

Nas reações em temperatura de 50°C os valores de atividade catalítica e algumas propriedades como temperatura de cristalização, temperatura de fusão, grau de cristalinidade permaneceram praticamente constantes com o aumento do teor de macromonômero no meio reacional. Por outro lado, o M_n

tendeu a aumentar e o teor de extraíveis só aumentou com adição de 2,0 g de macromonômero no meio reacional.

Nas copolimerizações ocorridas a 70°C, a atividade catalítica foi constante com a adição de maiores quantidades de macromonômero. Houve um aumento na temperatura de fusão do polímero de um valor 128,3 para 130,6°C, enquanto a T_c tendeu a diminuir de 116,3 para 114,5°C. Isto pode indicar a presença de ramificações na cadeia do polietileno, que estariam organizadas fora da rede cristalina do PE, o que não diminuiria sua T_m , mas alteraria sua T_c . O peso molecular diminuiu com o aumento da concentração de macromonômero no meio reacional. O teor de extraível em heptano teve uma queda acentuada de um valor de 6,0 para 3,6%, sendo que esse valor só aumentou com 2,0 g de macromonômero no meio reacional. Essa diminuição do teor de extraíveis estaria relacionada a presença de LCB na cadeia do PE e com o seu aumento do peso molecular.

Nas reações a 90°C, também não houve variação na atividade catalítica com o teor de macromonômero adicionado. Por outro lado, valores de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, grau de cristalinidade se mantiveram aproximadamente constantes com o aumento do teor de macromonômero. O peso molecular tendeu a aumentar e os teores de extraíveis, por sua vez diminuíram, o que poderia significar a incorporação de LCB no PE.

Nas reações a 90°C, também não houve variação na atividade catalítica com o teor de macromonômero adicionado. Por outro lado, valores de temperatura de fusão, temperatura de cristalização, grau de cristalinidade se mantiveram aproximadamente constantes com o aumento do teor de macromonômero. O peso molecular tendeu a aumentar e os teores de extraíveis, por sua vez diminuíram, o que poderia significar a incorporação de LCB no PE.

A Tabela 5 apresenta os resultados das absorções no infravermelho (normalizadas), proporcionais aos teores de grupos vinileno (A_{965}), vinil (A_{908}),

vinilideno (A_{888}) e aos teores de ramificações longas existentes nos copolímeros (A_{1368}). Esses valores foram obtidos através de medidas de absorbâncias de cada banda/espessura e absortividade molar nos filmes de copolímeros etileno-macromonômero.

5

Tabela 5 – Grupos terminais vinileno (A_{965}), vinil (A_{908}), vinilideno (A_{888}) e teor de ramificação (A_{1368})

Reação	Temp. (°C)	Macrom. (g)	b (cm)	$A_{965}/\epsilon \cdot b$	$A_{908}/\epsilon \cdot b$	$A_{888}/\epsilon \cdot b$	A_{1368}
FCR7	50	0,00	0,0113	0,085	0,118	0,057	17,29
FCR9		0,00	0,0082	0,123	0,131	0,027	15,84
FCR8		0,12	0,0101	nd	nd	nd	16,13
FCR10		0,24	0,0064	0,053	0,108	0,052	15,88
FCR6		0,54	0,0085	0,080	0,139	0,042	15,05
FCR11		1,14	0,0075	0,060	0,100	0,050	15,03
FCR12		2,10	0,0068	0,085	0,133	0,032	15,03
FCR13	70	0,00	0,0057	0,103	0,117	0,000	13,60
FCR14		0,16	0,0052	0,100	0,139	0,000	15,29
FCR15		0,25	0,0064	0,130	0,154	0,042	12,48
FCR16		0,54	0,0067	nd	nd	nd	12,37
FCR17		1,11	0,0053	0,111	0,227	0,108	12,70
FCR18		2,13	0,0064	0,286	0,287	0,034	15,25
FCR19	90	0,00	0,0059	0,155	0,291	0,043	9,81
FCR22		0,00	0,0083	0,376	0,304	0,316	13,66
FCR21		0,11	0,0090	0,093	0,166	0,027	nd
FCR23		0,22	0,0059	0,186	0,314	0,083	11,61
FCR20		0,55	0,0080	0,047	0,446	0,000	7,36

10 b: espessura do filme
 ϵ_{965} : 168; ϵ_{908} : 123; ϵ_{888} : 129 (L .mol⁻¹ . cm⁻¹)

15 Notou-se que o principal tipo de insaturações, independentemente da temperatura reacional, é a dupla vinílica e que ocorreu um aumento da quantidade de insaturações totais com o aumento da temperatura. Nas

copolimerizações a 50°C, o perfil das duplas ligações é praticamente constante com a adição de macromonômero no meio reacional. Porém, na temperatura de 70°C as ligações C=C de grupo vinil e vinileno tendem a aumentar, em conformidade com o citado na literatura [Thorshaug, K., Stovneng, J.A., Rytter, E., Ystenes, M. Termination, isomerization and propagation rections during ethene polymerization catalyzed by $\text{Cp}_2\text{Zr-R}^+$ and $\text{Cp}^*\text{Zr-R}^+$, an experimental and theoretical investigation. **Macromolecules**, v. 31, p. 7149-7165, 1998]. Contudo, na temperatura de 90°C as ligações C=C vinílicas tendem a aumentar com adição do macromonômero em detrimento dos outros tipos de insaturações. Possivelmente a altas temperaturas a incorporação do macromonômero tende a diminuir. A absorbância em 1368 cm^{-1} parece ter diminuído na temperatura de polimerização de 90°C.

15 **Copolimerização etileno-macromonômero F10**

Copolimerizações de etileno foram realizadas na temperatura de 90°C, empregando o sistema catalítico $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$ e utilizando o macromonômero F10, sintetizado com o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$, que contém 3,0% de insaturação residual. O macromonômero F10 se mostrou pouco solúvel no meio reacional, isto é, o macromonômero ficou inchado, mas visualmente não se solubilizou completamente em tolueno na temperatura de 90°C, como era esperado devido ao baixo teor de extraíveis em o-diclorobenzeno (Quadro 9). Os resultados das polimerizações e as caracterizações desses copolímeros podem ser observados na Tabela 6.

25

Tabela 6 – Resultado das copolimerizações etileno-macromonômero F10 empregando o catalisador $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$

Reação	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	Ext. (%)	M_n (10^{-4})
FCR26	0,00	6,09	1,22	130,5	116,2	71	6,6	5,5
FCR27	0,13	6,34	1,27	130,4	117,4	67	7,1	10,2

FCR25	0,52	7,20	1,44	130,8	116,2	68	9,5	9,8
-------	------	------	------	-------	-------	----	-----	-----

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar; 90°C

Macrom.: teor de macromonômero

Rend.: rendimento

5 A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

EXT. Teor de extraível em heptano; M_n : determinado por FTIR

10 Nessas copolimerizações a atividade catalítica, a T_m e a T_c dos polímeros obtidos não variaram com o aumento do teor de macromonômero adicionado. Por outro lado, o teor de extraíveis em heptano aumentou de 6,6 para 9,5%, o que pode ser atribuído ao menor teor de macromonômero incorporado à cadeia de polietileno. O peso molecular dos copolímeros

15 nitidamente aumentou com adição do macromonômero no meio reacional. A explicação possível para o aumento do peso molecular com a adição do macromonômero, que ocorreu em ambos os sistemas catalíticos, pode ser o aumento do impedimento estérico durante a inserção de macromonômero, que resultou numa diminuição da reação de eliminação β .

20 A Tabela 7 apresenta os valores das insaturações existentes nos copolímeros na temperatura de 90°C. Diferentemente do observado no sistema catalítico anterior, neste caso o teor de insaturações vinílica diminuíram e as duplas ligações do tipo vinilideno aumentaram, sugerindo que houve alguma incorporação de macromonômero no polietileno.

25

Tabela 7 - Grupos terminais vinileno (A_{965}), vinil (A_{908}) e vinilideno (A_{888})

Reação	Macrom. (g)	b (cm)	$A_{965}/\epsilon \cdot b$	$A_{908}/\epsilon \cdot b$	$A_{888}/\epsilon \cdot b$	A_{1368}
FCR26	0,00	0,0066	0,124	0,156	0,048	10,86
FCR27	0,13	0,0047	0,032	0,097	0,059	10,91
FCR25	0,52	0,0065	0,034	0,085	0,076	8,95

b: espessura do filme (cm)

30 ϵ_{965} : 168; ϵ_{908} : 123; ϵ_{888} : 129 (L .mol⁻¹ . cm⁻¹)

Copolimerização etileno-macromonômero FC24

- Copolimerizações foram realizadas com etileno e macromonômero FC24, sintetizado com o catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ e que contém 2,7% de insaturação residual. A temperatura de polimerização foi de 70°C e foram empregados dois sistemas catalíticos: $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$ e $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ (Tabela 8). Devido a sua dificuldade de manuseio, uma vez que o macromonômero era constituído de uma pasta, foi preparada uma solução do macromonômero FC24 em tolueno a frio, sendo esta completamente solúvel.

Pode-se considerar que, para ambos os sistemas catalíticos, não houve variação significativa da atividade catalítica com a adição de crescentes quantidades de macromonômero. Além disso, ambos os sistemas têm aproximadamente a mesma atividade na polimerização de etileno.

Tabela 8 – Copolimerização etileno-macromonômero FC24

Reação	Sist. Cat.	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (°C)	Ext. (%)	M_n (10^{-4})
FCR43	1	0,0	10,94	2,19	132,6	117,2	70	5,4	39,2
FCR44		0,1	10,31	2,06	130,3	114,0	64	5,0	20,5
FCR45		0,2	10,84	2,17	130,6	115,2	64	3,2	20,7
FCR46		0,5	10,36	2,07	131,6	118,0	62	7,0	12,2
FCR47		1,0	10,87	2,17	131,7	115,6	57	11,0	8,1
FCR48	2	0,0	10,12	2,02	132,8	114,6	64	2,8	26,4
FCR49		0,1	10,28	2,06	132,0	114,6	64	4,0	nd
FCR50		0,5	9,71	1,94	131,8	114,6	58	7,0	nd
FCR51		0,8	10,40	2,08	131,1	114,9	58	7,0	13,9

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar; 70°C

Sistema catalítico: $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$ (1) e $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ (2)

20 Macrom.: teor de macromonômero

Rend.: rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

EXT. Teor de extraível em heptano; M_n : determinado por FTIR

nd: não determinado

Para ambos os sistemas catalíticos foi observado um mínimo de decréscimo na temperatura de fusão dos polímero produzidos, enquanto que os valores de X_c diminuíram. Analisando os valores de peso molecular, nota-se uma queda em função do aumento do teor de macromonômero, porém os teores de extraíveis em heptano aumentaram em ambos os sistemas. Esses teores aumentaram possivelmente devido a diminuição acentuada no peso molecular dos copolímeros.

A Tabela 9 apresenta os valores das absorbâncias normalizadas referentes aos grupos terminais vinileno, vinil e vinilideno e a banda referente ao teor de ramificações existentes nos polímeros.

Tabela 9 – Grupos terminais dos copolímeros etileno-macromonômero FC24

Reação	Macrom. (g)	b (cm)	$A_{965}/\epsilon \cdot b$	$A_{908}/\epsilon \cdot b$	$A_{888}/\epsilon \cdot b$	A_{1368}
FCR43	0,0	0,0071	0,000	0,017	0,034	14,52
FCR44	0,1	0,0093	0,032	0,010	0,044	14,32
FCR45	0,2	0,0097	nd	nd	nd	13,00
FCR46	0,5	0,0078	0,043	0,043	0,065	16,46
FCR47	1,0	0,0068	0,072	0,037	0,113	17,84
FCR48	0,0	0,0053	0,051	0,000	0,009	9,92
FCR49	0,1	0,0054	0,111	0,000	0,000	14,59
FCR50	0,5	0,0068	0,040	0,000	0,034	16,48
FCR51	0,8	0,0030	0,030	0,000	0,103	14,07

b: espessura do filme

ϵ_{965} : 168; ϵ_{908} : 123; ϵ_{888} : 129 (L .mol⁻¹ . cm⁻¹)

Notou-se que, para o sistema catalítico Et(Flu)₂ZrCl₂, houve um aumento das insaturações do tipo vinil e vinilideno com o aumento do teor de macromonômero, sendo este aumento provavelmente devido a maior

incorporação de macromonômero na cadeia do polietileno. Por outro lado, no sistema catalítico $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ as insaturações do tipo vinilideno tendem a aumentar com a adição de macromonômero e as do tipo vinila permaneceram constantes. Isto pode significar que a maioria das reações de transferência de

cadeia neste catalisador se deu após a inserção do macromonômero.

Em relação à absorção na região de 1368 cm^{-1} , pode-se notar claramente um aumento do valor de A_{1368} com o aumento do teor de macromonômero adicionado, indicando a incorporação de ramificações de cadeia longas.

Copolímero etileno-macromonômero F14

Copolimerizações foram realizadas com etileno e macromonômero F14 obtido através do catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e que contém 3,2 % de insaturações residuais. A temperatura de polimerização foi de 70°C e foram empregados dois sistemas catalíticos: $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ e $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (Tabela 10).

Tabela 10 – Copolimerização etileno-macromonômero F14

Reação	Sist. Cat.	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T_m ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	X_c ($^\circ\text{C}$)	Ext. (%)	M_n (10^{-4})
FCR43	1	0,00	10,94	2,19	132,6	117,2	70	5,4	39,2
FCR56		0,12	11,24	2,25	130,5	114,9	62	3,7	nd
FCR57		0,23	10,57	2,11	132,0	114,9	66	3,7	60,2
FCR58		0,54	10,36	2,07	132,3	114,8	61	4,4	161,9
FCR59		1,02	9,40	1,88	131,9	114,6	56	8,3	10,2
FCR48	2	0,00	10,12	2,02	132,8	114,6	64	2,8	26,4
FCR52		0,16	9,59	1,92	132,1	114,0	59	3,6	27,5
FCR53		0,22	9,43	1,89	132,0	114,3	63	3,3	nd
FCR54		0,57	9,39	1,88	131,5	115,3	55	3,5	12,0
FCR55		1,08	9,76	1,95	131,9	114,8	59	5,0	nd

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar; 70°C
 Sistema catalítico: $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (1) e $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (2)
 Macrom.: teor de macromonômero

Rend.: rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

EXT. Teor de extraível em heptano; M_n : determinado por FTIR

5 nd: não determinado

Neste caso, houve apenas uma pequena tendência à diminuição da atividade catalítica em ambos os sistemas, com a adição de quantidades crescentes de macromonômero.

Os copolímeros de etileno e macromonômero F14 apresentaram valores de temperatura de fusão que permaneceram constantes com o aumento da concentração de macromonômero nos dois sistemas catalíticos empregados. Por outro lado, a T_c tendeu a diminuir nos polímeros obtidos com o primeiro sistema catalítico. Observou-se, sobretudo, que X_c diminuiu sensivelmente com o incremento do teor de macromonômero adicionado, que indica a incorporação do macromonômero nas cadeias dos polímeros, afetando a cristalização do polietileno. Os teores de extraíveis chegaram a diminuir no sistema catalítico $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$, mas aumentaram para o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$.

A Tabela 11 relata os três tipos de insaturações presentes nos copolímeros e também a absorbância referente a ramificações. Em ambos os sistemas catalíticos observou-se que houve um aumento do teor de insaturações do tipo vinilideno, além do aumento do valor da absorção das ramificações, especialmente para o catalisador $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$.

Tabela 11 – Grupos terminais dos copolímeros etileno-macromonômero F14

Reação	Macrom. (g)	b (cm)	$A_{965}/\epsilon.b$	$A_{908}/\epsilon.b$	$A_{888}/\epsilon.b$	A_{1368}
FCR43	0,0	0,0071	0,000	0,017	0,034	14,52
FCR56	0,12	0,0032	0,000	0,015	0,017	11,63
FCR57	0,23	0,0045	0,000	0,013	0,021	12,18
FCR58	0,54	0,0051	0,000	0,000	0,012	nd

FCR59	1,02	0,0069	0,036	0,020	0,126	13,15
FCR48	0,00	0,0053	0,051	0,000	0,009	9,92
FCR52	0,16	0,0040	0,042	0,000	0,017	13,65
FCR53	0,22	0,0047	0,028	0,000	0,018	nd
FCR54	0,57	0,0043	0,037	0,000	0,115	15,95
FCR55	1,08	0,0043	0,010	0,009	0,007	15,37

b: espessura do filme

ϵ_{965} : 168; ϵ_{908} : 123; ϵ_{888} : 129 (L .mol⁻¹ . cm⁻¹)

5

Copolímero etileno-macromonômero FC16R eFC17

Foram realizadas copolimerizações de etileno e macromonômero FC16R e FC17, sintetizados com o catalisador Cp_2ZrCl_2 , que contém 6,0 e 13,0 % de insaturação residual, respectivamente. As copolimerizações foram conduzidas na temperatura de 70°C e empregando dois sistemas catalíticos: $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ e $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (Tabela 12). Devido a dificuldade de manuseio do macromonômero FC16R, foi preparada uma solução deste macromonômero em tolueno a frio.

15

Tabela 12 – Copolimerização etileno-macromonômero FC16R e FC17

Reação	Sist. Cat.	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (°C)	Ext. (%)	M _n (10 ⁻⁴)
FCR43	1	0,00	10,94	2,19	132,6	117,2	70	5,4	39,2
FCR64		0,1	9,87	1,97	131,4	116,2	59	6,0	5,0
FCR65		0,5	8,45	1,69	128,8	114,2	53	5,5	2,9
FCR66		1,0	7,18	1,44	126,7	114,5	31	6,6	1,5
FCR48	2	0,00	10,12	2,02	132,8	114,6	64	2,8	26,4
FCR61		0,1	9,21	1,84	130,0	114,7	55	1,5	13,2
FCR62		0,5	7,84	1,57	128,8	114,8	38	2,5	3,2
FCR63		1,0	13,95	2,79	128,7	116,3	31	2,9	2,8
*FCR68		0,4	8,88	1,78	130,2	115,8	53	1,9	8,9

Sistema catalítico: $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (1) e $\phi_2\text{C}(\text{Flu},\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ (2)

*reação feita com o macromonômero FC17

100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar; 70°C

Sistema catalítico: $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$ (1) e $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ (2)

Macrom.: teor de macromonômero

5 Rend.: rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

EXT. Teor de extraível em heptano; M_n : determinado por FTIR

nd: não determinado

10

Nas copolimerizações de etileno empregando o sistema $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$, notou-se um decréscimo significativo da atividade catalítica bem como na temperatura de fusão do polímero obtido de um valor de 132,6 para 126,7°C. O peso molecular, por sua vez, sofreu uma diminuição muito acentuada com o aumento da adição do macromonômero. Os teores de extraíveis em heptano praticamente não se alteraram em relação ao PE sem macromonômero. Em função desses dados, acredita-se que houve uma incorporação efetiva do macromonômero na cadeia do polietileno. Sendo assim, os copolímeros resultantes possuem ramificações de cadeia longas e tais ramificações afetam o empacotamento das cadeias, resultando numa diminuição significativa da cristalinidade. Este copolímero teria estrutura semelhante ao LDPE, obtido apenas em polimerização via radical livre a altas temperaturas e pressões.

Semelhantemente, o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ se mostrou efetivo quanto a incorporação do macromonômero volumoso na cadeia polimérica. Os valores de temperatura de fusão, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade dos copolímeros obtidos também apresentaram decréscimo. Porém os valores de extraíveis em heptano não aumentaram significativamente com a adição do macromonômero. Os valores de peso molecular também diminuíram com o aumento do teor de macromonômero.

Na copolimerização de etileno e macromonômero FC17 (13%), conclui-se, que devido ao alto teor de ligações duplas existentes no macromonômero, o sistema catalítico $\phi_2\text{C(Flu,Cp)ZrCl}_2$ incorporou alta quantidade do macromonômero na cadeia polietileno, resultando num decréscimo do grau de

cristalinidade do copolímero. A atividade catalítica para a síntese desses copolímeros foi muito próxima do polietileno sem adição do macromonômero.

A Tabela 13 relata as insaturações e os teores de ramificações provenientes das copolimerizações etileno-macromonômero FC16R. Observou-se claramente nas reações com os dois sistemas catalíticos que os teores de insaturação do tipo vinileno e vinilideno aumentaram acentuadamente com o aumento do teor de macromonômero adicionado. Além disso, as absorbâncias referentes a ramificações longas também foram mais elevadas, especialmente para o catalisador $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$.

Tabela 13 – grupos terminais dos copolímeros etileno-macromonômero FC16R e FC17

Reação	Macrom. (g)	b (cm)	$A_{965}/\epsilon \cdot b$	$A_{908}/\epsilon \cdot b$	$A_{888}/\epsilon \cdot b$	A_{1368}
FCR43	0,0	0,0071	0,00	0,017	0,034	14,52
FCR64	0,1	0,0063	0,00	0,00	0,391	14,51
FCR65	0,5	0,0143	0,089	0,00	0,559	18,99
FCR66	1,0	0,185	0,164	0,00	1,113	21,88
FCR48	0,0	0,0053	0,505	0,00	0,009	9,92
FCR61	0,1	0,0131	0,071	0,00	0,057	15,63
FCR62	0,5	0,0169	0,160	0,00	0,410	20,27
FCR63	1,0	0,0296	0,061	0,00	0,623	8,97
*FCR68	0,4	0,0179	0,057	0,00	0,147	8,25

b: espessura do filme
 ϵ_{965} : 168; ϵ_{908} : 123; ϵ_{888} : 129 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Em ambos os sistemas catalíticos, as insaturações do tipo vinileno e vinilideno tendem a aumentar com o aumento do teor de macromonômero, sendo que a insaturação do tipo vinilideno é a predominante. As insaturações do tipo vinílica são praticamente inexistentes. Isto significa que as transferências de cadeia ocorrem mais provavelmente após a adição deste macromonômero e não após a inserção de etileno.

Exemplo 3

Copolimerização homogênea de propileno e do macromonômero ramificado e insaturado.

5 Copolimerização propileno-macromonômero F14

As copolimerizações de propileno (Tabela 14) foram realizadas nas temperaturas de 70 e 90°C, empregando o sistema catalítico isoespecífico $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2MeInd})_2\text{ZrCl}_2$. O macromonômero utilizado foi o F14, sintetizado com o catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e contendo 3,2% de C=C.

10

Tabela 14 – Copolimerizações propileno-macromonômero F14

Reação	Temp. (°C)	Macrom. (g)	Rend. (g)	A.C.	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (°C)	I.I (%)	Ext. (%)
FCR29	90	0,00	28,33	5,67	*57,2/ 78,8	—	—	38	100
FCR30		0,17	27,97	5,59	*79,1	—	—	41	100
FCR31		0,24	32,84	6,57	*81,6	—	—	40	100
FCR32		0,59	27,30	5,46	*81,2/ 105,4	—	—	39	100
FCR33		1,12	30,31	6,06	*83,7	—	—	40	100
FCR34		2,13	35,48	7,10	*77,6	—	—	37	100
FCR35	70	0,00	51,29	10,46	92,4	60,8	11	69	100
FCR36		0,17	38,79	7,76	102,3	71,5	12	79	100
FCR37		0,18	42,23	8,44	103,7	74,3	11	79	100
FCR38		0,25	43,32	8,66	105,8	76,9	13	77	100
FCR39		0,53	41,59	8,32	109,4	79,1	16	83	100
FCR40		1,02	38,72	7,74	112,9	83,0	22	83	99
FCR41		2,14	24,86	4,97	119,0	88,3	25	86	98

Sistema Catalítico: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2MeInd})_2\text{ZrCl}_2$

- 15 Copolimerização feita com o comonômero F14
100mL tolueno; 5,8 mL de MAO 10%; 2,0 bar
Macrom.: teor de macromonômero
Rend.: rendimento

A.C.: Atividade Catalítica (tonPol/mol Zr.h)

T_m : Temperatura de fusão; T_c : Temperatura de cristalização; X_c : Grau de cristalinidade

EXT. Teor de extraível em hexano

a valores de T_m referentes ao primeiro aquecimento

5 I.I: obtido por FTIR

Nas copolimerizações conduzidas a 70°C, observou-se que a atividade catalítica não variou significativamente, porém houve um aumento efetivo na temperatura de fusão de um valor de 102,3 para 119,0°C em função do aumento do teor de macromonômero adicionado. Conseqüentemente o grau de cristalinidade também aumentou. Os valores de índice de isotaticidade do propileno aumentaram consideravelmente de 69 para 86%. Concluiu-se que a inserção do macromonômero no sítio ativo de polimerização provocou o aumento do impedimento estérico, aumentando a estereoespecificidade do catalisador.

Os copolímeros obtidos a 90°C, não possuem cristalinidade, logo não têm temperatura de fusão, sendo mostrados na Tabela 15 os valores obtidos na análise de DSC referentes ao primeiro aquecimento dos copolímeros. Contudo foi possível observar também um aumento dessa T_m e do índice de isotaticidade desses polipropilenos, comparando-se os polímeros obtidos nas 2 temperaturas. Observou-se um decréscimo do índice de isotaticidade com o aumento da temperatura, o que era esperado devido perda de seletividade catalítica.

A Tabela 15 apresenta os valores das insaturações existentes nos copolímeros propileno-macromonômero F14.

Observou-se nas reações a 70°C um decréscimo nas insaturações totais do PP com o aumento do teor de macromonômero adicionado, indicando que houve possivelmente um aumento do peso molecular do polímero.

30 Tabela 15– Grupos terminais em copolímeros etileno-macromonômero F14

Reação	Temp. (°C)	Macrom. (g)	A ₉₆₅	A ₉₀₈	A ₈₈₈	A _{total}
--------	------------	-------------	------------------	------------------	------------------	--------------------

FCR29	90	0,00	0,957	0,019	0,132	1,108
FCR30		0,17	3,790	0,084	0,597	4,471
FCR31		0,24	2,498	0,046	0,385	2,929
FCR32		0,59	1,903	0,041	0,356	2,300
FCR33		1,12	2,951	0,057	0,578	3,586
FCR34		2,13	2,682	0,065	0,558	3,305
FCR35	70	0,00	1,746	0,000	0,097	1,843
FCR36		0,17	1,684	0,000	0,112	1,796
FCR37		0,18	1,378	0,000	0,063	1,441
FCR38		0,25	1,983	0,000	0,025	2,008
FCR39		0,53	1,453	0,000	0,057	1,510
FCR40		1,02	1,185	0,000	0,051	1,236
FCR41		2,14	0,887	0,000	0,033	0,92

T – temperatura reacional

Macrom.- teor de macromonômero

- 5 Nas copolimerizações do propileno o tipo de insaturação predominante é a dupla vinileno. Na temperatura de 90°C as duplas do tipo vinileno tendem a aumentar com o aumento do teor de macromonômero no meio reacional, porém na temperatura de 70°C essas insaturações tendem a diminuir. As insaturações vinil e vinilideno são bem menos pronunciadas em ambas as
- 10 temperaturas.

Exemplo 4

Purificação do Polímero

- 15 O polímero foi precipitado em uma solução 40% em etanol/HCl em água e mantido sob agitação durante 24 horas. Posteriormente, o polímero foi lavado com etanol e, em seguida, colocado em um becher contendo 400 ml de uma solução 30% de etanol em água e mantido por 24 horas, sob agitação. O
- 20 polímero foi novamente filtrado em büchner e seco em estufa a vácuo a 60 °C até manter o peso constante.

Exemplo 5

Caracterização dos polímeros

Os macromônômeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), por ressonância magnética nuclear (^{13}C -NMR), espectroscopia de absorção na região do infravermelho e extração com ortodichlorobenzene. Os copolímeros etileno-macromônômero e propileno-macromônômero foram caracterizados empregando-se as seguintes técnicas: calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, extração com hexano ou heptano e densidade.

- 10 As propriedades do polipropileno estão relacionadas a taticidade do polímero. A determinação da taticidade no PP pode ser feita utilizando três métodos: extração da parte atática do polímero com um solvente (normalmente heptano), espectroscopia de ^{13}C NMR e espectroscopia de absorção no FTIR [Kissin, Y.V., Rishina, L.A. Regularity bands in the i.r. spectra of $\text{C}_3\text{H}_6\text{---}\text{C}_3\text{D}_6$ copolymers **Eur Polym J**, v. 12, p. 757, 1976], sendo a extração com hidrocarbonetos o método mais utilizado. Este método é baseado na alta cristalinidade e peso molecular do PP-isotático comercial que seria insolúvel em n-heptano, enquanto o PP-atático seria totalmente solúvel. Além disso, o PP-atático de alto peso molecular também é insolúvel, o que causaria erros nas
- 20 análises. Apesar do baixo custo da extração com hidrocarbonetos, o tempo é relativamente grande, sendo ainda sujeito a alguns erros. Pequenas cadeias de PP-isotático podem se solubilizar e assim serem quantificadas como fração atática. Além disso, cadeias contendo erros de inserção (seqüências atáticas) em cadeias isotáticas também não são solúveis [Zambelli, A., Ammendola, P. Stereospecific polymerization of α -olefins: End groups, polymer structure and reaction mechanism. **Prog Polym Sci**, v. 16, p. 203, 1991; De Rosa, C., Auriemma, F., Vinti, V. On the Form II of Syndiotactic polypropylene. **Macromolecules**, v. 31, p. 7430, 1998].
- 25

- 30 Na espectroscopia de ^{13}C -NMR, o deslocamento do grupo metil é relatado de acordo com as configurações dos grupos metílicos vizinhos. Este

método é muito mais exato, embora seja bem mais caro e utilize altas temperaturas, em torno de 90 a 130 °C [Busico, V., Cipullo, R., Caporaso, L., Angelini, G., Segre, A.L. C₂-symmetric ansa-metallocene catalysts for propene polymerization. Stereoselectivity. **J Mol Catal A Chem**, v. 128, p. 53-64, 1998].

- 5 Outro método que pode ser empregado é a espectroscopia de absorção no FTIR, o qual usam-se as razões entre as absorbâncias das bandas A_{998}/A_{975} para calibração referente às cadeias isotáticas e a razão entre absorbâncias A_{868}/A_{975} para calibração das cadeias sindiotáticas. Embora este seja um método fácil e rápido, ele nem sempre é muito exato quando as bandas
- 10 apresentam-se com intensidades fracas e que podem sofrer variações se deslocando de acordo com a presença de contaminantes [Ozzetti, R.A., Oliveira F.A., Shuchardt, U., Mandelli, D. Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate calibration. **J Appl Polym Sci**, v. 85, p. 734-745, 2002].

15 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A temperatura de fusão (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) dos copolímeros e macromônmeros foram determinados através das análises de DSC, que foram realizadas em equipamento Perkin Elmer DSC-7.

- 20 As amostras contendo massa entre 4,0 e 5,0 mg foram aquecidas de 40 °C até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para destruição da história térmica do material e em seguida foram resfriadas até 40 °C utilizando a mesma taxa. Então, procedeu-se um segundo aquecimento das amostras, sendo as temperaturas de fusão calculadas a partir desta segunda curva de
- 25 aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foram determinados através do valor de entalpia de fusão (ΔH_m), obtida pela integral da curva de DSC. Os valores de X_c foram obtidos à partir dos valores teóricos da entalpia de fusão dos polímeros contendo 100% de cristalinidade. Para o cálculo do

grau de cristalinidade foi utilizada a seguinte equação [MOORE Jr., E. P. **Polypropylene handbook**: polymerization, characterization, properties, processing, applications. New York: Hanser Gardner, 1996; MARQUES, M.F.V.

- 5 **Estudo das copolimerizações de α -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta suportado em MgH_2** . 1993. Dissertação (Doutorado em Ciência e tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993. Orientador: Fernanda M. B. Coutinho e Gerhard Fink];

10
$$X_c (\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^{100}) \cdot 100\% \quad (1)$$

sendo:

$$\Delta H_m^{100} (\text{polietileno}) = 293 \text{ J/g};$$

$$\Delta H_m^{100} (\text{polipropileno}) = 195 \text{ J/g}.$$

15

Ressonância magnética nuclear (^{13}C -NMR)

Foram realizadas análises de espectroscopia de ^{13}C -NMR apenas para três copolímeros de etileno/1,7-octadieno.

- 20 As amostras foram preparadas em um tubo de 10 mm, usando 3 mL de 1,2,4-triclorobenzeno e cerca de 300 mg do polímero, adicionando-se 1 mL de benzeno deuterado. As condições de análise foram as seguintes:

- Tempo de aquisição: 1,5 segundos;
- Pulso: 90° ;
- Janela espectral: total;
- 25 • Intervalo entre pulsos: 10 segundos;
- Número de transientes: variável (de acordo com a concentração da amostra);
- Sonda: 10 mm;

- Temperatura da sonda: 90 °C.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de filmes e pastilhas dos polímeros foram obtidos na faixa

5 de número de ondas de 400 a 4000 cm^{-1} .

No caso do copolímero etileno/1,7-octadieno, deve-se considerar que os resultados obtidos por este método dão uma estimativa do teor de comonômero incorporado, pois podem haver erros devido as considerações feitas nesta análise. Considerou-se, neste caso, que todas as insaturações
10 presentes no copolímero eram relativas as unidades diênicas incorporadas, sem levar em conta reações paralelas como as reações de transferência de cadeia que também podem gerar duplas ligações residuais e as reações laterais durante a copolimerização, como ciclização das unidades de dieno e reações nas duplas ligações residuais, gerando ramificações. Essas
15 considerações podem não incorrer em erros muito elevados, pois a incorporação de dieno a elevadas temperaturas de reação não tenderia a produzir reações nas duplas residuais ou a ciclização [Naga, N., Ymanishi, Y. Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1,9-decadiene with Zirconocene Catalysts. **Macromol Chem Phys**, v. 203, p. 2155-2162, 2002].
20 Além disso, o teor de insaturações devido às reações de transferência de cadeia seria muito menor que as duplas ligações provenientes da incorporação do octadieno.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada principalmente devido a sua alta sensibilidade, pois é capaz de determinar a
25 quantidade de comonômero incorporado mesmo quando este valor é muito baixo, o que muitas outras técnicas de caracterização como NMR, devido a sua baixa sensibilidade, não conseguem determinar. Além disso, os polímeros podem ser analisados no estado sólido, o que não requer o uso de solvente e seu aquecimento prolongado, o que provavelmente causaria oxidação das
30 duplas ligações dos copolímeros.

Avaliação dos copolímeros (etileno-1,7-octadieno) por FTIR

Para os copolímeros de etileno/1,7-octadieno, a análise de espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada para estimar o teor de comonômero incorporado, sendo determinadas quantitativamente as insaturações residuais existentes nos copolímeros.

Para essas análises foram obtidas pastilhas de KBr com uma concentração de 4% de polímero, realizando um total de 40 varreduras para obter melhor resolução e eliminar traços de umidade.

A estimativa do teor de comonômero 1,7-octadieno incorporado no copolímero por esta técnica, foi obtida a partir da razão entre as bandas A_{910}/A_{720} . Utilizou-se a seguinte equação [MARQUES, M.F.V. **Estudo das copolimerizações de α -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta suportado em MgH_2** . 1993. Dissertação (Doutorado em Ciência e tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993. Orientador: Fernanda M. B. Coutinho e Gerhard Fink]:

$$X = \frac{200.R}{K - 3.R}$$

onde:

$k = 31,89$;

X = é a percentagem de insaturação residual no polímero;

$R = A_{910}/A_{720}$.

Então a partir da razão entre as absorbâncias das bandas A_{910}/A_{720} foi possível calcular o teor de insaturações provenientes da incorporação do 1,7-octadieno nos copolímeros.

Avaliação dos copolímeros etileno-macromonômero por FTIR

Nesta etapa, foram obtidos filmes com espessura variando de 0,030 a 0,300 mm. Esses filmes foram obtidos por prensagem numa temperatura de 190°C com carga de 5000lb, durante 5 minutos. O espectro de FTIR foi obtido com um total de 50 varreduras e foi utilizado o condensador de feixe.

- 5 Para os copolímeros de etileno-macromonômero, o teor de ramificações das cadeias foi considerado proporcional à absorção do grupo metílico em 1378 cm^{-1} . A absorção dos grupos vinileno, vinil e vinilideno estão presentes em número de onda de 965, 908 e 888 cm^{-1} , respectivamente [Infrared determination of unsaturation in polyethylene. **Polymers letters**, v.2, p. 339-10 341, 1964]. Essas insaturações no final da cadeia polimérica são o resultado das reações de transferência de cadeia através do mecanismo de β -eliminação. Esses grupamentos de final de cadeia foram utilizados para estimar o valor do peso molecular numérico médio $\langle M_n \rangle$ dos copolímeros [Vandermiers, C., Moulin, J.F., Damman, P., Dosière, M. Characterization of 15 molecular heterogeneities of LLDE by multiple crystallization-dissolution stpes. **Polymer**, v. 41, p. 2915-2923, 2000].

Foi construída uma curva de calibração através de padrões de polietilenos com pesos moleculares determinados por cromatografia de permeação em gel. Para essas amostras foram calculadas as áreas dos grupos 20 vinil, vinileno e vinilideno, resultando em uma área total e esta foi normalizada pela espessura dos filmes. A curva de calibração foi usada para estimar o peso molecular numérico médio dos copolímeros (Tabela 16).

25 Tabela 16 – Pesos moleculares dos polietilenos padrão obtidos por GPC e resultados das absorções dos grupos vinileno, vinil e vinilideno obtidos por FTIR

Amostra	A_{965} (cm^{-1})	A_{908} (cm^{-1})	A_{888} (cm^{-1})	A_{total} (A.cm^{-1})	b (cm)	A_{total}/b	$1/M_n \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$ (GPC)
AA58	0,000	0,077	0,000	0,077	0,0279	2,760	0,294	3,4
AA65	0,019	0,048	0,000	0,067	0,0166	4,063	0,625	1,6
AA18	0,136	0,172	0,000	0,308	0,0055	56,000	1,667	0,6
AA36	0,145	0,178	0,000	0,323	0,0125	25,840	0,833	1,2
AA60	0,000	0,121	0,021	0,142	0,0247	5,749	0,476	2,1

AA69	0,126	0,226	0,011	0,363	0,0228	15,921	1,000	1,0
AA70	0,000	0,061	0,034	0,095	0,0201	4,726	0,556	1,8

A_{total} : Área total, b: espessura, M_n : peso molecular numérico médio

Avaliação dos copolímeros (propileno-macromonomero) por FTIR

5 A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho, realizada para o copolímero propileno-macromonomero foi usada para avaliar o índice de isotaticidade do polímero. Usualmente são empregadas as razões entre a absorbância da banda 998 cm^{-1} (que corresponde as configurações α -hélices na cadeia isotática), e da banda em 975 cm^{-1} , usada como padrão interno [Toft, J., Kvalheim, O. M., Libnau, F. O., Nodland, E. Non-linear curve fitting of
10 bilinear data using orthogonal projections for rank analysis. Applications to gas chromatography / infrared spectrometry and variable temperature infrared studies. Vib Spectroscopy. v. 7, p.125, 1994].

A curva de calibração que relaciona a razão entre as absorbâncias e o valor da taticidade do propileno, baseada nos resultados do espectro de ^{13}C -
15 NMR de tríades (mm) é linear e corresponde a equação abaixo:

$$(A_{995}/A_{970}) = 1,08. (I.I) - 0,15 \quad (3)$$

onde:

20

I.I = Índice de isotaticidade

Extração

25 A extração dos copolímeros de etileno/1,7-octadieno foi realizada com o solvente 1,2-diclorobenzeno em uma aparelhagem com seis conjuntos de extratores. Foram pesados cerca de 500 mg de cada amostra de copolímero e estes foram submetidos a extração durante 24 horas. O objetivo da extração foi

de determinar a quantidade de polímero insolúvel, ou seja, a fração de polímeros com ligações cruzadas presentes nesses copolímeros.

- Os copolímeros etileno-macromonômero foram extraídos em heptano. O objetivo desta extração foi estimar o teor de macromonômero incorporado na
- 5 cadeia polimérica através da fração não extraída. Os copolímeros de propileno-macromonômero foram extraídos em hexano, tendo também como objetivo estimar o teor de macromonômero incorporado. Para ambas as extrações, utilizou-se cerca de 1,0 g de amostra de copolímero, sendo o tempo de extração igual a 24 horas.

Reivindicações**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MACROMONÔMEROS E POLÍMEROS
CONTENDO LONGAS RAMIFICAÇÕES DE CADEIA**

5

1. Processo de produção de um macromonômero caracterizado por compreender a reação de:

- pelo menos um monômero vinílico;
- 10 - pelo menos um dieno; e
- pelo menos um catalisador metalocênico.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo macromonômero possuir insaturações e/ou ramificações de tamanho controlado.

15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo monômero vinílico ser escolhido do grupo que compreende etileno, propileno e mistura dos mesmos.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo dieno ser 1,7-octadieno.

20 5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador metalocênico ser um zirconoceno.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo zirconoceno ser escolhido do grupo que compreende Cp_2ZrCl_2 , $\phi_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, e mistura dos mesmos.

25 7. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações acima, caracterizado por compreender adicionalmente um solvente e/ou um cocatalisador.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo solvente ser um solvente apolar.

30 9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo solvente apolar ser tolueno.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo cocatalisador ser MAO.
11. Processo, de acordo com as reivindicações 1, 7 e 10, caracterizado pela razão $[Al]/[Zr]$ variar de 100 a 10.000.
- 5 12. Processo, de acordo com qualquer reivindicação acima, caracterizado pela temperatura da reação variar de 60°C a 110°C.
13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela temperatura ser 90°C.
14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações acima, caracterizado por ser utilizada uma atmosfera de N_2 .
- 10 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela atmosfera de N_2 ser posteriormente substituída pelo monômero vinílico sob pressão.
16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pela pressão do monômero vinílico variar de 0,1 bar a 5 bar.
- 15 17. Macromonômero caracterizado por:
- ser composto somente de Carbono e Hidrogênio;
 - ser solúvel no meio de polimerização;
 - não possuir reticulação;
 - aumentar a estereoespecificidade do catalisador;
 - 20 - possuir insaturações e/ou ramificações de tamanho controlado; e
 - produzir um polímero com ramificações de tamanho e concentração controladas quando polimerizado com outro monômero vinílico.
18. Macromonômero, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo outro monômero vinílico ser escolhido do grupo que compreende etileno, propileno e mistura dos mesmos.
- 25 19. Processo de produção de um polímero caracterizado por compreender a reação de:
- pelo menos um macromonômero;
 - pelo menos um monômero vinílico; e
 - 30 - pelo menos um catalisador metallocênico.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo macromônomo ser como definido nas reivindicações 17 e 18.
21. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo monômero vinílico ser escolhido do grupo que compreende etileno, propileno e mistura dos
5 mesmos.
22. Processo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo catalisador ser um zirconoceno.
23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo zirconoceno ser escolhido do grupo que compreende $\text{SiMe}_2(2\text{MeInd})_2\text{ZrCl}_2$,
10 Cp_2ZrCl_2 , $\phi_2\text{C}(\text{Flu}, \text{Cp})\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, e mistura dos mesmos.
24. Processo, de acordo com qualquer das reivindicações acima, caracterizado por compreender adicionalmente um solvente e/ou um cocatalisador.
25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo solvente ser um solvente apolar.
- 15 26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo solvente apolar ser tolueno.
27. Processo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo cocatalisador ser MAO.
28. Processo, de acordo com as reivindicações 19, 24 e 27, caracterizado pela
20 razão $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ variar de 100 a 10.000.
29. Processo, de acordo com qualquer reivindicação acima, caracterizado pela temperatura da reação variar de 60°C a 110°C.
30. Processo, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pela temperatura ser 90°C.
- 25 31. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações acima, caracterizado por ser utilizada uma atmosfera de N_2 .
32. Processo, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pela atmosfera de N_2 ser posteriormente substituída pelo monômero vinílico sob pressão.
33. Processo, de acordo com a reivindicação 32, caracterizado pela pressão do
30 monômero vinílico variar de 0,1 bar a 5 bar.
34. Polietileno caracterizado por:

- possuir ramificações de tamanho e concentração controladas;
 - possuir uma densidade compreendida entre 0,85 e 0,97;
 - possuir uma temperatura de fusão compreendida entre 120°C e 135°C;
 - possuir uma distribuição de peso molecular entre 2 e 3;
- 5 - possuir menor resistência no fundido do que a das resinas sintetizadas por catalisadores ZN convencionais;
- possuir alta resistência à tração;
 - possuir alta transparência; e
 - possuir teor de extraíveis entre 0,5% e 3%
- 10 35. Polipropileno caracterizado por:
- possuir ramificações de tamanho e concentração controladas;
 - possuir uma densidade compreendida entre 0,80 e 0,90;
 - possuir uma temperatura de fusão compreendida entre 127°C e 158°C;
 - possuir uma distribuição de peso molecular entre 2 e 3;
- 15 - possuir menor resistência no fundido do que a das resinas sintetizadas por catalisadores ZN convencionais;
- possuir alta resistência à tração;
 - possuir alto índice de isotaticidade;
 - possuir menor resistência no fundido do que a das resinas sintetizadas
- 20 por catalisadores ZN convencionais;
- possuir alta transparência; e
 - possuir teor de extraíveis entre 0,5% e 3%.

Resumo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MACROMONÔMEROS E POLÍMEROS CONTENDO LONGAS RAMIFICAÇÕES DE CADEIA

5

Através dessa Invenção foram desenvolvidos polietilenos com diferentes densidades e polipropilenos isotáticos metalocênicos com propriedades mecânicas especiais, tais como alta resistência a tração, alta transparência, baixo teor de extraíveis, e com boas propriedades de processamento. A

10 introdução de grandes quantidades de LCB na cadeia do polietileno resultou num polímero com características do LDPE, sendo obtido com o sistema catalítico metalocênico. Paralelamente, a introdução de macromonômero no sistema de polimerização de propileno com catalisador isoespecífico produziu PP com teores crescentes de isotaticidade e de temperatura de fusão com o

15 aumento do conteúdo de macromonômero no meio reacional.